

ANDRÉ RICARDO RAMOS

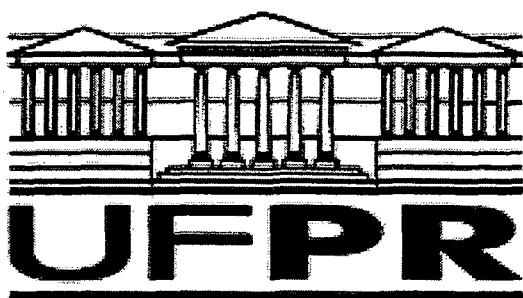
**IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM VIDROS POROSOS
DO TIPO VYCOR (PVG)
CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA**

Dissertação apresentada como requisito parcial
à obtenção do grau de Mestre em Química -
Área de Concentração: Química Inorgânica do
Curso de Pós-Graduação em Química, Setor de
Ciências Exatas, Departamento de Química da
Universidade Federal do Paraná.

Orientadora: Shirley Nakagaki

Co-orientador: Aldo José G. Zarbin

CURITIBA
2002



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

Dissertação de Mestrado

*Imobilização de Metaloporfirinas em Vidros Porosos do Tipo
Vycor (PVG)
Caracterização e Estudo da Atividade Catalítica*

Dissertação apresentada como
requisito parcial à obtenção do
grau de Mestre em Química –
Área de Concentração: Química
Inorgânica do Curso de Pós-
Graduação em Química, Setor
de Ciências Exatas,
Departamento de Química da
Universidade Federal do Paraná

André Ricardo Ramos

Orientadora : Shirley Nakagaki
Co-orientador : Aldo José G. Zarbin

Laboratório de Química Bioinorgânica e
Laboratório de Química Ambiental e de Materiais

Curitiba
2002

TERMO DE APROVAÇÃO

IMOBILIZAÇÃO DE METALOPORFIRINAS EM VIDROS POROSOS DO TIPO Vycor (PVG): CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA

por

ANDRÉ RICARDO RAMOS

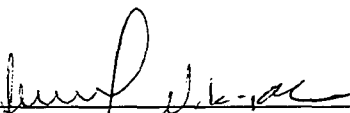
Dissertação aprovada como requisito

parcial para obtenção do grau de

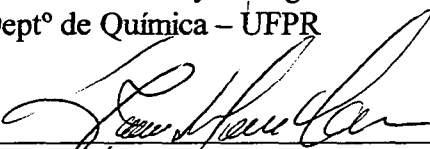
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

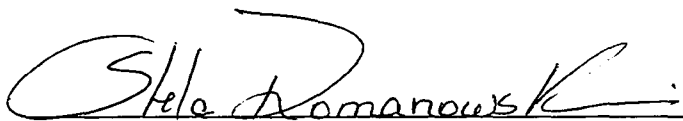
Orientador:



Prof.ª Dr.ª Shirley Nakagaki
Deptº de Química – UFPR



Prof. Dr. Ícaro de Sousa Moreira
Deptº de Química – UFCE



Prof.ª Dr.ª Stela Maris de Moraes Romanowski
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 10 de junho de 2002.

Dedico este trabalho à
Aparecida, Antônio
Patrícia, Jair,
Maria Aida e Fátima.

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Shirley Nakagaki e Aldo José G. Zarkin pela orientação, incentivo, e pela amizade em todos estes anos.

Ao Professor Patrício G. P. Zamora pela colaboração neste trabalho.

Aos Professores Carlos Jorge da Cunha, Antônio S. Mangrich, Sueli Maria Drechsel, Stela Maris Romanowski e Ícaro de Souza Moreira, por aceitarem participar das minhas bancas de qualificação e defesa no mestrado.

Aos Professores Fábio Nunes e Jaísa Fernandes Soares pela ajuda e discussões que ajudaram na minha formação.

Agradeço aos funcionários do Departamento de Química, Juny, Selma, Mafalda, Alice, Marcelino, Diel, Ângelo e Rogério por estarem sempre prontos a ajudar nos momentos em que precisei.

Aos amigos da pós, Renata, Maurício, Ângela, Giovana, Luciana, Antônio, Patrícia, Barreto, Lídia e todos os outros amigos da pós.

Aos amigos do laboratório de Bioinorgânica, Matilte, Flávio, Rodrigo, Clóvis, e Silvana.

Agradeço em especial ao Geraldo por toda a ajuda em softwares e com os espectros de RPE.

Aos amigos Jair, Denise, e Juciane que foram meus maiores companheiros nesta longa caminhada, ajudando a me levantar sempre que tropecei.

Agradeço aos órgãos que tornaram possível a realização deste trabalho, CAPES, CNPq, Fundação Araucária, LAC-TEC e à UFPR.

Agradeço acima de tudo aos meus pais, Antônio e Aparecida, e à minha irmã Patrícia, que junto comigo suportaram a saudade e a distância enquanto estive longe estudando.

Agradeço ao apoio, carinho e amizade das minhas tias Maria Ainda e Fátima.

Agradeço também à Chellie que me tem feito companhia em todas as noites em claro que passei escrevendo este trabalho.

A B R E V I A T U R A S

ACN - Acetonitrila

DCM – Diclorometano

MeOH - Metanol

DMF - Dimetilformamida

P-450 - Citocromo P-450

MP - Metaloporfirina

PVG – Vidro Poroso do Tipo Vycor (Porous Vycor Glass)

PVG/MP ou MP/PVG – Metaloporfirina imobilizada em Vidro Poroso do Tipo Vycor

PVG/FePor – Porfirina de Ferro imobilizada em Vidro Poroso do Tipo Vycor

PVG/MnPor – Porfirina de Manganês imobilizada em Vidro Poroso do Tipo Vycor

H₂(TPP) – Tetra-(fenil)porfirina

H₂(TFPP) – Tetra-(pentafluorfenil)porfirina

[H₂(TMPyP)]⁴⁺ - Íon Tetrakis-(metilpiridil)porfirina

[H₂(TMAPP)]⁴⁺ - Íon Tetrakis-(trimetilamoniofenil)porfirina

[Fe(TPP)]⁺ - Tetra-(fenil)porfirina de Ferro (III)

[Mn(TPP)]⁺ - Tetra-(fenil)porfirina de Manganês (III)

[Fe(TFPP)]⁺ - Tetra-(pentafluorfenil)porfirina de Ferro (III)

[Mn(TFPP)]⁺ - Tetra-(pentafluorfenil)porfirina de Manganês (III)

[Fe(TMPyP)]⁵⁺ - Tetrakis-(metilpiridil)porfirina de Ferro (III)

[Mn(TMPyP)]⁵⁺ - Tetrakis-(metilpiridil)porfirina de Manganês (III)

[Fe(TMAPP)]⁵⁺ - Tetrakis-(trimetilamoniofenil)porfirina de Ferro (III)

[Mn(TMAPP)]⁵⁺ - Tetrakis-(trimetilamoniofenil)porfirina de Manganês (III)

UV-Vis – Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível

IV-RD ou ERD – Espectroscopia de Reflectância Difusa (infra vermelho por reflectância difusa)

RPE – Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

FePor – Ferroporfirina

MnPor – Manganêsporfirina

PhIO – Iodosobenzeno

PhI – Iodobenzeno

PhIO₂ – Iodoxibenzeno

Col – cicloexanol

Cona – cicloexanona

CG – Cromatografia Gasosa

TO – Número de turn over

OBS: Neste trabalho o prefixo Vy seguido da abreviatura de uma metaloporfirina se refere ao composto obtido na imobilização desta em PVG.

ÍNDICE

1. Introdução	1
1.1) Porfirinas – Definições, Nomenclatura e Propriedades.....	1
1.2) Metaloporfirinas	3
1.3) Porfirinas Naturais e Sintéticas	4
1.4) Sistema Modelo – Citocromo P-450	5
1.5) Estudos de Reações de Oxidação de substratos Orgânicos Catalisadas por MP.7	
1.6) Estudo de Metaloporfirinas Imobilizadas	10
1.7) Vidros Porosos do Tipo Vycor (PVG) como suporte Inorgânico.....	11
1.8) Algumas Considerações sobre as Técnicas de Análise Aplicadas a Porfirinas e Metaloderivados.....	14
1.8.1) Espectroscopia Ultravioleta – Visível	14
1.8.2) Infravermelho por Reflectância Difusa.....	16
1.8.3) Ressonância Paramagnética Eletrônica	17
1.8.4) Cromatografia Gasosa.....	18
1.8.4.1) Padronização Interna.....	18
2. Objetivos.....	20
2.1) Objetivos Gerais.....	20
2.2) Objetivos Específicos.....	20
3. Parte Experimental	22
3.1) Reagentes e solventes.....	22
3.2) Síntese do Iodosobenzeno (PhIO)	22
3.3) Tratamento do vidro poroso Vycor (PVG).....	23
3.4) Metalação e Purificação das Porfirinas.....	23
3.5) Determinação do Coeficiente de Absortividade Molar	25
3.6) Imobilização das Porfirinas em PVG.....	25
3.7) Determinação da Concentração de Metaloporfirina no PVG.....	26

3.8) Caracterização do PVG/Porfirina.....	26
3.9) Espectroscopia Eletrônica na Região UV-Vis.....	27
3.10) Ressonância Paramagnética Eletrônica.....	27
3.11) Estudo da Mudança do Estado de Oxidação das Porfirinas de Manganês.....	28
3.12) Infravermelho por Reflectância Difusa	29
3.13) Utilização dos PVG/Porfirina como catalisadores em Reações de Oxidação de Substratos Orgânicos.....	29
3.14) Quantificação dos Produtos de Reação – Curvas de Calibração (CG).....	30
3.15) Tratamento de Resíduos.....	31
4. Resultados e Discussão.....	32
4.1) Tratamento do vidro poroso Vycor (PVG).....	32
4.2) Síntese do Iodosobenzeno (PhIO)	33
4.3) Metalação e Purificação das Porfirinas.....	33
4.4) Coeficiente de Absortividade Molar das Porfirinas.....	34
4.5) Imobilização das Porfirinas em PVG.....	34
4.5.1) Grupo A - Tendências de imobilização entre porfirinas de ferro e manganês.....	40
4.5.2) Grupo B - Influência da Temperatura	40
4.5.3) Grupo C – Dependência da Concentração de MP em solução.....	41
4.5.4) Grupo D – Comparação entre Porfirinas Neutras e Catiônicas.....	41
4.5.5) Grupo E – PVG/MP com Fácil Lixiviamento.....	41
4.5.6) Grupo F – Comparação entre Metaloporfirinas Neutras (TPP) e (TFPP).....	42
4.6) Espectroscopia UV-Vis.....	43
4.7) Infravermelho por Reflectância Difusa (IV-RD).....	53
4.8) Ressonância Paramagnética Eletrônica	58
4.9) Controle do estado de Oxidação das Porfirinas de Manganês através das técnicas de RPE e UV-Vis.....	61
4.10) Estudos Catalíticos.....	70

Reações de Oxidação do Cicloexeno.....	70
Reações de Oxidação do Cicloexano.....	74
Catálise com $\text{Fe}(\text{TPP})^+$ e $\text{Mn}(\text{TPP})^+$ imobilizadas em PVG.....	75
Catálise com $\text{Fe}(\text{TMPyP})^{5+}$ e $\text{Mn}(\text{TMPyP})^{5+}$ imobilizadas em PVG.....	77
Catálise com $\text{Fe}(\text{TFPP})^+$ e $\text{Mn}(\text{TFPP})^+$ imobilizadas em PVG..	81
Catálise com $\text{Fe}(\text{TMAPP})^{5+}$ e $\text{Mn}(\text{TMAPP})^{5+}$ imobilizadas em PVG.....	85
Reutilização de catalisador PVG/MP.....	88
5. Considerações Finais.....	90
5.1) Processos de Imobilização.....	90
5.2) Caracterização dos Materiais.....	90
5.3) Interação dos Grupos pentafluorfenil com o PVG.....	90
5.4) Processos de Oxidação das Porfirinas de Manganês em PVG....	91
5.5) Influência das Cargas do Anel Porfirínico nos Processos de Imobilização.....	91
5.6) Atividade catalítica dos sólidos obtidos pela imobilização de metaloporfirinas em PVG.....	92
5.7) Resistência dos Catalisadores Frente ao lixiviamento durante as reações de catálise)	92
5.8) Influência do Solvente nas Reações de Catálise.....	93
5.9) Relação Metaloporfirina / Iodosobenzeno.....	93
5.10) Catalisadores VyFeTFPP e VyMnTMAPP	93
5.11) Utilização do cicloexeno.....	94
6. Conclusão.....	94
7. Bibliografia	96

Índice de Figuras

Figura 1 -Esquema da estrutura do anel porfirínico base livre.....	2
Figura 2 - Protonação de Porphirina base livre - formação de cátions.....	3
Figura 3 – Esquema de metalação de porfirinas base livre.....	4
Figura 4 – (A) <i>meso</i> -tetraarilporfirinas ((TPP)) e (B) Protoporfirina IX.....	4
Figura 5 – Ciclo catalítico do P-450.....	6
Figura 6 – Exemplo de algumas reações catalisadas pelo P-450.....	7
Figura 7 – Representação da rede de poros do PVG.....	12
Figura 8 - Representação esquemática do PVG, e de seu comportamento térmico.....	13
Figura 9 – (A) Espectro UV-Vis de porfirina base livre (H ₂ (TPP))com presença de quatro bandas na região do visível e (B) Espectro UV-Vis da porfirina metaladas que apresentam apenas duas bandas na região do visível.....	15
Figura 10 – (a) Reflexão e refração. (b) Reflexão total interna. α_i , ângulo de incidência; α_r , ângulo de reflexão e α_t , ângulo de refração. O meio n_2 é opticamente mais denso que o meio n_1 : $n_2 > n_1$	16
Figura 11 – Porphirinas utilizadas neste trabalho.....	20
Figura 12 – Reações de oxidação de substratos orgânicos.....	21
Figura 13 – Cubeta adaptada com reservatório para solução.....	25
Figura 14 – Espectros UV-Vis do PVG (A) antes e (B) depois dos tratamentos químicos e tratamento térmico.....	32
Figura 15 – Ilustração do corte lateral de uma placa de PVG/MP – Difusão em diferentes regiões.....	35
Figura 16 - Espectros UV-Vis da solução Fe[(TPP)] ⁺ em DCM e sólidos PVG/MP obtidos após imobilização.....	43
Figura 17 - Espectros UV-Vis da [Mn(TPP)] ⁺ em DCM e sólidos PVG/MP obtidos após imobilização.....	44

Figura 18 – Espectros UV-Vis da solução $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$ em DCM e sólidos PVG/MP obtidos após imobilização.....	44
Figura 19 – Espectros UV-Vis da solução $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$ em DCM e sólidos PVG/MP obtidos após imobilização.....	45
Figura 20 - Espectros UV-Vis da solução $[\text{Fe}(\text{TMPyP})]^{5+}$ em água e sólidos PVG/MP obtidos após imobilização.....	45
Figura 21 - Espectros UV-Vis da solução $[\text{Mn}(\text{TMPyP})]^{5+}$ em água e sólidos PVG/MP obtidos após imobilização.....	46
Figura 22 – Espectros UV-Vis da solução $[\text{Fe}(\text{TMAPP})]^{5+}$ em água e sólidos PVG/MP obtidos após imobilização.....	46
Figura 23 – Espectros UV-Vis da solução $[\text{Mn}(\text{TMAPP})]^{5+}$ em MeOH e sólidos PVG/MP obtidos após imobilização.....	47
Figura 24 – Representação dos orbitais moleculares (HOMO e LUMO) de metaloporfirinas em solução e imobilizadas.....	48
Figura 25 – Representação das possíveis rotações dos grupos substituintes nas posições <i>meso</i> do anel porfirínico.....	49
Figura 26 – Ilustração do processo de dimerização.....	52
Figura 27 –Espectros de IV-RD do PVG, VyFeTPP A1 e VyFeTMPyP A1.....	54
Figura 28 – Espectro de IV-RD das amostras VyFeTMAPP 2 e VyFeTFPP 2.....	54
Figura 29 – Espectro IV-RD da $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ imobilizada em placa de PVG (VyMnTPP 1).....	55
Figura 30 - Espectro IV-RD da $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$ imobilizada em placa de PVG (VyMnFTPP 2).....	55
Figura 31 – Espectro de IV-RD da $[\text{Mn}(\text{TMPyP})]^{5+}$ imobilizada em placa de PVG (VyMnTMPyP 2).....	56

Figura 32 – ESpectro de IV-RD da $[\text{Mn}(\text{TMAPP})]^{5+}$ imobilizada em placa de PVG (VyMnTMAPP 2).....	56
Figura 33 - Espectros de RPE do PVG, VyFeTPP 1 e VyFeTMPyP 1 (placas pulverizadas) a temperatura ambiente.....	60
Figura 34 – Espectro RPE da VyFeTFPP 2 a temperatura ambiente (pó)...	60
Figura 35 – Espectro de RPE da VyFeTMAPP 2, temperatura ambiente (pó).....	61
Figura 36 – Espectros de RPE da metaloporfirinas $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$ em DCM a 77 K.....	62
Figura 37 – Espectros de RPE das soluções de (a) $\text{Mn}(\text{TMPyP})^{5+}$ e (b) $\text{Mn}(\text{TMAPP})^{5+}$ em MeOH a 77 K.....	64
Figura 38 – Espectros de RPE da VyMnTPP 1 e VyMnTFPP A2 a 77K....	65
Figura 39 – Espectro de RPE da VyMnTMPyP A2 e VyMnTMAPP 2.....	66
Figura 40 – Espectros (a) UV-Vis e (b) RPE em função do tempo (temperatura ambiente) da amostra $[\text{Mn}^{(\text{III})}(\text{TMPyP})]^{5+}$ pós imobilização em PVG.....	67
Figura 41 - Espectros (a) UV-Vis e (b) RPE em função do tempo (temperatura ambiente) do estudo da oxidação da $[\text{Mn}^{(\text{III})}(\text{TFPP})]^+$ imobilizada em PVG.....	68
Figura 42 – Espectro de RPE da VyMnTMAPP 2 após seis meses.....	69
Figura 43 – Reações de oxidação do cicloexeno por PhIO catalisada por PVG/MP.....	70
Figura 44 – Mecanismo de Traylor para justificar a epoxidação de cicloexeno catalisada por metaloporfirinas.....	72
Figura 45 – Mecanismo de oxidação de cicloexeno para a produção de álcool alílico	72
Figura 46 – Mecanismo de autooxidação radicalar envolvendo O_2	73
Figura 47 – Reação de oxidação do cicloexano e seus produtos.....	74

Índice de Tabelas

Tabela I – Quantidades em mol de porfirinas e íon metálico utilizadas nas reações de metalação.....	24
Tabela II – Comprimento de onda e absortividade molas das bandas Soret e bandas Q das metaloporfirinas utilizadas neste trabalho.....	37
Tabela III – Tempos de imobilização, concentração dos materiais obtidos e porcentagem de imobilização.....	38
Tabela IV – Bandas de estiramento OH livre para os PVG/MP.....	53
Tabela V – Oxidação de cicloexeno por PhIO catalisada por VyFeTMPyP A1 [$1,7 \times 10^{-6}$ mol/g].....	71
Tabela VI – Testes catalíticos de oxidação de cicloexano por PhIO utilizando VyFeTPP A1 e VyMnTPP 1.....	75
Tabela VII – Reações de oxidação de cicloexano por PhIO utilizando os compostos VyFeTMPyP 2 como catalisador [1×10^{-5} mol/g].....	78
Tabela VIII - Reações de oxidação de cicloexano por PhIO utilizando VyMnTMPyP A2 como catalisador [$2,1 \times 10^{-5}$ mol/g].....	78
Tabela IX - Reações de oxidação de cicloexano por PhIO utilizando VyFeTFPP 2 como catalisador [2×10^{-5} mol/g].....	81
Tabela X - Reações de oxidação de cicloexano por PhIO utilizando VyMnTFPP A2 como catalisador [$1,9 \times 10^{-5}$ mol/g].....	81
Tabela XI - Reações de oxidação de cicloexano por PhIO utilizando VyFeTMAPP 2 como catalisador [$1,2 \times 10^{-5}$ mol/g].....	85
Tabela XII - Reações de oxidação de cicloexano por PhIO utilizando VyMnTMAPP 2 como catalisador [$1,2 \times 10^{-5}$ mol/g].....	86
Tabela XIII - Reações de oxidação de cicloexano por PhIO utilizando VyFeTMPyP 2 como catalisador [1×10^{-5} mol/g].....	89

RESUMO

Porfirinas de ferro e manganês são compostos que apresentam atividade catalítica em reações de oxidação e são capazes de mimetizar vários sistemas biológicos, dentre eles o citocromo P-450 e várias peroxidases. Quando imobilizadas em suportes inorgânicos podem apresentar bons resultados catalíticos tanto em seletividade quanto em rendimentos dos produtos de reações de oxidação se comparada às reações efetuadas em solução (sistema homogêneo). Recentemente vidros porosos do tipo Vycor (PVG) têm se mostrado promissores suportes inorgânicos. Neste trabalho foi realizada a imobilização de metaloporfirinas (M(TPP), M(TFPP), $[M(\text{TMPyP})]^{5+}$ e $[M(\text{TMAPP})]^{5+}$ onde M = ions de ferro (III) e manganês (III)) nos poros do PVG pela imersão de placas ou vidro pulverizado em soluções de concentrações conhecidas das metaloporfirinas (MP) a temperatura ambiente ou sob aquecimento. Estes procedimentos foram acompanhados por espectroscopia eletrônica no UV-Vis, para que a concentração de MP imobilizada no PVG fosse monitorada. Sendo o PVG altamente transparente, permitiu que análises de UV-Vis diretas sobre as placas do vidro ou do sólido pulverizado em suspensão de tetracloreto de carbono ou nujol possibilitassem observar e caracterizar as bandas típicas das MP estudadas bem como sua concentração imobilizada no PVG. A análise de RPE mostrou que em todos os casos ocorreu a oxidação do Mn(III) para Mn(IV) após a imobilização das MP em PVG. Medidas de Infravermelho por Reflectância Difusa mostraram na região de $3700\text{-}3800\text{ cm}^{-1}$ uma banda característica de grupos O-H (silanóis) livres (não envolvidos em ligações hidrogênio) para o vidro puro. No entanto esta banda desaparece com a introdução de metaloporfirinas carregadas ($[M(\text{TMPyP})]^{5+}$ e $[M(\text{TMAPP})]^{5+}$) no interior dos poros, o que pode ser explicado pela imobilização por troca iônica das MP pelos prótons dos silanóis. Este fenômeno não é observado com porfirinas neutras (M(TPP) e M(TFPP)) e a banda no permanece no espectro de IV. Reações de oxidação de cicloexano e cicloexeno por iodosobenzeno (PhIO) em diclorometano, acetonitrila ou mistura 1:1 (v/v) destes solventes, catalisadas pelos compostos obtidos da imobilização de metaloporfirinas em PVG, foram realizadas (1 hora de reação, atmosfera de argônio a 0°C). Os resultados obtidos mostraram que frente a oxidação do cicloexano, cicloexanol foi obtido com rendimentos na faixa de 30 a 90% com excelente seletividade se comparado a formação de cicloexanona. Porém, as

reações de oxidação do cicloexeno mostraram rendimentos superiores a 100% de formação nos produtos alílicos (devido a participação do oxigênio molecular aderido no interior dos poros do PVG na reação de oxidação) e assim o catalisador imobilizado em vidro poroso não se mostrou adequado para este estudo. Geralmente, os melhores resultados catalíticos foram obtidos na mistura de ACN e DCM 1:1 (v/v), e em segundo plano é possível observar que porfirinas apolares possuem melhores rendimento em DCM e porfirinas polares possuem melhores rendimentos em ACN. Foi possível observar que os catalisadores PVG/Porfirina se apresentam resistentes à lixiviação (no caso de porfirinas carregadas imobilizadas em PVG), porém esta resistência tende a diminuir com os compostos contendo as porfirinas neutras.

ABSTRACT

Metalloporphyrins of iron and manganese are frequently studied and present catalytic activity to oxidation reaction and are present biomimetic activity from several biological systems, e.g. the Cytochrome P-450 and several peroxidases. When immobilized in inorganic supports they can present excellent catalytic results (heterogeneous catalysis) not only in yields but also in selectivity in oxidation reactions if compared to the reactions made in solution (homogeneous catalysis). Recently porous glasses of the type Vycor (PVG) have been showing a promising inorganic support to organic and inorganic compounds as metalloporphyrins. In this work the immobilization of the metalloporphyrins $M(TPP)$, $M(TFPP)$, $[M(TMPyP)]^{5+}$ and $[M(TMAPP)]^{5+}$ with M = iron (III) or Mn (III) was done in the pores of PVG for the immersion of plates or powder glasses in solutions of well-known concentrations of the metalloporphyrins (MP). The time and the temperature of the reaction were controlled during all the process. The reaction solution were monitored by UV-Vis espectroscopy, so that the concentration of MP immobilized in PVG was monitored. Being the PVG highly transparent, it allowed to analyze the metalloporphyrin inside the PVG by direct UV-Vis analyses of the PVG plates or PVG powder (in CCl_4 suspension or in nujol mull) This fact facilitated the observation and characterization of the typical MP bands as well as their concentration in PVG. The EPR analysis of the MP/PVG showed that all Mn(III)porphyrins were oxidized to Mn(IV)Porphyrins inside the PVG pores). Diffuse Reflectance Infrared spectra (FTIR DRIFT) showed at $3700-3800\text{ cm}^{-1}$ region a characteristic band of free groups O-H (silanol) (not involved in hydrogen bonds) for the pure PVG. However this band disappears with the introduction of charged metalloporphyrins ($[M(TMPyP)]^{5+}$ and $[M(TMAPP)]^{5+}$) inside the pores, that can be explained due to imobilization of the MP by ionic exchanges carried out by the silanois O-H protons. This phenomenon is not observed with neutral porphyrins ($M(TPP)$ and $M(TFPP)$), the IR band remained in the spectra of the MP/PVG. Oxidation reactions of ciclohexane and ciclohexene by iodosylbenzene (PhIO) in dichloromethane, acetonitrile or mixtures 1:1 (v/v) of these solvents, catalyzed by the MP/PVG were done (1 hour of reaction under argon at ice bath). The catalytic results showed that to the oxidation of the ciclohexane, cicloexanol was obtained (30 to 90%) with excellent selectivity if compared to ciclohexanone formation. Even so, the reactions of oxidation of the ciclohexene showed

yields superior to 100% to the allylic products, alcohol and ketone probably due to parallel reactions with molecular oxygen stuck inside of PVG pores). Generally, the best catalytic results were obtained in the mixture of ACN and DCM 1:1 (v/v), and it is also possible to observe that apolar porphyrins showed best catalytic results in DCM and charged porphyrins best catalytic results in ACN. In general MP/PVG showed resistance to the oxidation conditions of the catalytic reactions and finally the release of the MP from the PVG was not observed except for the Mn(TPP), Mn(TFPP) and Fe(TMAPP).

1. INTRODUÇÃO

Compostos macrocíclicos como porfirinas, ftalocianinas e tetraaazaanulenos entre outros, são capazes de complexar inúmeros metais de transição em estados de oxidação variados e apresentam atividade catalítica biomimética frente a diversos sistemas biológicos, efetuando reações de oxidação e redução. Assim, cada vez mais tem-se desenvolvido complexos metálicos que reproduzam as propriedades catalíticas de sítios ativos de enzimas contendo estes macrocíclicos, como as metaloporfirinas ^[1].

Muitos aspectos são estudados pelos químicos bioinorgânicos na tentativa de mimetizar os sistemas biológicos. Dentre eles podemos destacar o tamanho do macrocíclico, a presença de ligações π conjugadas, a basicidade dos átomos doadores, o metal escolhido (e seu estado de oxidação, sua configuração eletrônica e sua tendência a formar ligações covalentes), a atividade catalítica e seletividade destes macrocíclicos em sistemas homogêneos ou heterogêneos ^[2].

1.1) Porfirinas – Definições, Nomenclatura e Propriedades

Porfirinas são compostos macrocíclicos, aromáticos, altamente conjugados e presentes em várias proteínas. As porfirinas apresentam importantes papéis em sistemas biológicos, tais como: transporte de oxigênio (hemoglobina) ou armazenamento de oxigênio (mioglobina), transporte de elétrons na cadeia respiratória (citocromo c) e ainda, ação catalítica, como por exemplo o metabolismo de fármacos (monooxigenase, no citocromo P-450) ^[3-6,10,14].

A nomenclatura adotada para porfirinas está baseada nas posições dos grupos substituintes no anel porfirínico (Figura 1). Quando os átomos de hidrogênio dos carbonos das posições 5, 10, 15 e 20 do anel porfirínico são

substituídos por outros grupamentos, estas são chamadas de *meso*-porfirinas, ou porfirinas *meso* substituídas. Se no entanto, os átomos de hidrogênio substituídos são os das posições 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, e 18, ou seja, hidrogênios dos carbonos β - pirrólicos, estas porfirinas são chamadas de protoporfirinas (Figura 1).

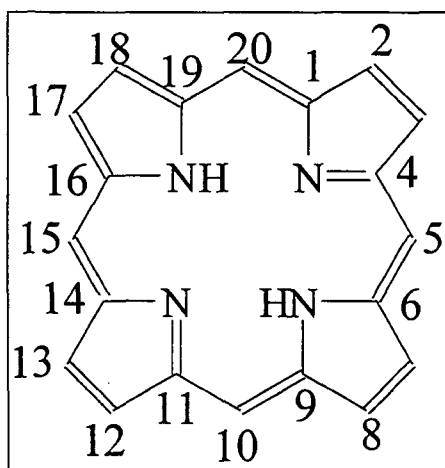


Figura 1 -Esquema da estrutura do anel porfirínico base livre.

Porfirinas com substituintes do tipo alifáticos no anel porfirínico são denominadas alquilporfirinas, e quando os substituintes são aromáticos, são denominadas arilporfirinas. O prefixo “tetrakis” é utilizado para porfirinas com substituintes aromáticos na posição *meso*. Tais grupos aromáticos podem possuir heteroátomos como substituintes nas posições *orto*, *meta* e/ou *para* de um anel benzênico por exemplo.

As chamadas porfirinas de base livre (Figura 1) recebem este nome por não possuírem metais complexados no centro do anel macrocíclico, onde existem dois átomos de hidrogênio ligados à nitrogênios amínicos e neste estado ela é considerada um ligante dianiônico. O centro da porfirina possui um raio de aproximadamente 70 pm ^[6].

Quando um ou dois prótons são adicionados ao anel, formam-se as espécies mono ou dicatiônicas, onde os nitrogênios estão parcialmente ou totalmente protonados. Assim, o termo porfirina monocatión ou dicatión,

indica apenas a carga associada aos 24 átomos do anel do macrocíclico, não incluindo mudanças de carga associadas aos grupos substituintes.

A protonação de porfirinas somente é promovida em meio fortemente ácido, e resulta em uma significativa alteração das suas propriedades espectroscópicas (Figura 2) [7-8].

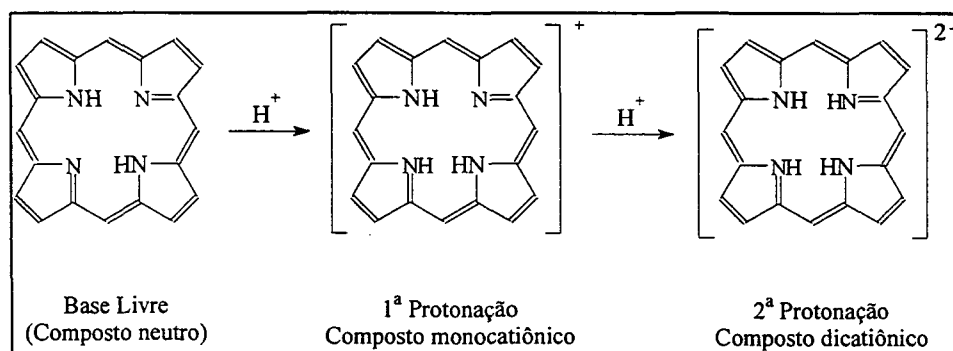


Figura 2 - Protonação de Porphirina base livre - formação de cátions.

1.2) Metaloporfirinas

Quando os dois átomos de hidrogênio ligados à nitrogênio no centro do anel porfirínico (porfirina de base livre) são substituídos por um cátion metálico, esta recebe o nome de metaloporfirina. O tamanho do cátion tem influência sobre a conformação do anel e consequentemente na estabilidade da porfirina. Íons como o vanadilo (VO^{2+}) e o férrico (Fe^{3+}) por exemplo, que possuem raios de 60 e 65 pm respectivamente, são considerados de tamanho ideal para a coordenação destes metais ao centro da porfirina, podendo ser encontradas na natureza. No entanto cátions metálicos como o cobre, de raio 73 pm, são relativamente grandes, e por este motivo sua coordenação causa maior distorção do anel dificultando sua estabilização. Consequentemente, metaloporfirinas de cobre não foram encontradas em sistemas vivos [6]. Em geral, as porfirinas são metaladas com íons de metais de transição em estado de oxidação M^{2+} (Figura 3). Após inseridos no centro do macrocíclico, estes podem ser oxidados [9].

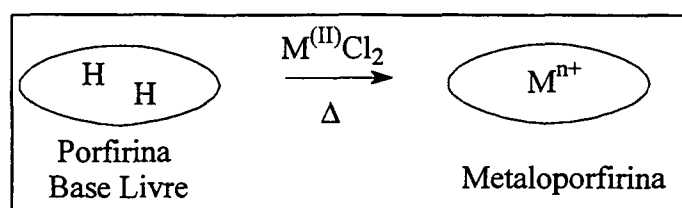


Figura 3 – Esquema de metalização de porfirinas base livre.

1.3) Porfirinas Naturais e Sintéticas

Na natureza encontram-se porfirinas substituídas nas posições β pirrólicas por oito resíduos de grupo alquila ou alquenila, como por exemplo o grupo heme (Figura 4B). Tais compostos requerem tempo de síntese, ou um longo período de purificação das fontes naturais. Porfirinas sintéticas como as *meso*-tetraarilporfirinas são mais comumente sintetizadas e estudadas (Figura 4A) ^[10].

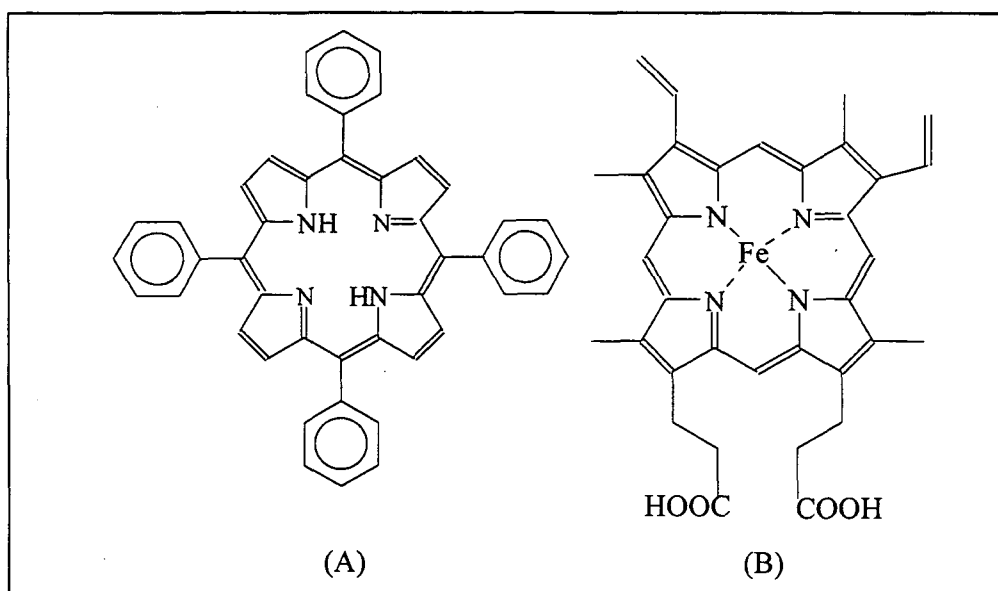


Figura 4 – (A) *meso*-tetraarilporfirinas ((TPP)) e (B) Protoporfirina IX.

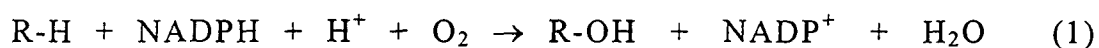
Enquanto as *meso*-tetraarilporfirinas são eletronicamente similares àquelas β -octaalquila, estericamente elas são totalmente diferentes, com

quatro grupos arilas essencialmente ortogonais ao plano dos 18 elétrons π -aromáticos do anel porfirínico.

1.4) Sistema Modelo – Citocromo P-450

Metaloportfirinas (MP) têm sido estudadas com o objetivo de mimetizar algumas funções biológicas de sistemas contendo protoporfirina IX e presente nos sistemas vivos. Neste sentido, metaloportfirinas sintéticas vêm sendo utilizadas como catalisadores que mimetizam as funções biológicas do citocromo P-450 que é capaz de atuar no metabolismo de fármacos e substâncias nocivas ao organismo. Além disso, o uso de MP se estende a sensores em química analítica, terapia fotodinâmica de câncer, entre outras aplicações de interesse industrial e biológico ^[11-12].

Citocromo P-450 é a denominação dada a uma família de enzimas do tipo monooxigenase. Estas enzimas processam materiais xenobióticos para gerar metabólitos hidroxilados, transferindo um átomo de oxigênio proveniente do oxigênio molecular ao substrato, sendo o segundo oxigênio reduzido a água, com utilização de dois elétrons do NADPH ^[1,3].



A designação P-450 surgiu da absorção característica a 450 nm do aduto do citocromo contendo CO. Esta banda de absorção, então chamada Soret, usualmente ocorre em menores comprimentos de onda, (cerca de 30 nm menor) para outros adutos de citocromos com CO ^[13].

O Citocromo P-450 (muitas vezes denominado apenas P-450) é encontrado em plantas, animais e bactérias e, exerce várias funções. Nos humanos, o P-450 catalisa a hidroxilação de drogas, esteróides, pesticidas e outras substâncias. Os compostos hidroxilados são mais solúveis em água, favorecendo excreção dos metabólitos na urina ^[14].

No ciclo catalítico do citocromo P-450 a espécie ferroporfirínica contendo Fe(III) spin alto, é convertida a spin baixo na união a um substrato, $R-H(P-450)Fe^{3+}$. A transferência de um elétron produz a espécie $R-H(P-450)Fe^{2+}$ que se liga ao oxigênio molecular para formar $[R-H(P-450)Fe-O_2]^{2+}$. Outro elétron e $2H^+$ são adicionados, e em seguida H_2O é liberada para formar uma suposta espécie catalítica ativa, $[R-H(P-450)Fe=O]^{3+}$, denominada ferril porfirina π -cátion. Esta espécie, que formalmente contém Fe (V), converte o substrato $R-H$ ao produto $R-OH$ e o citocromo retorna para o início do ciclo, conforme ilustrado no esquema da Figura 5 [15].

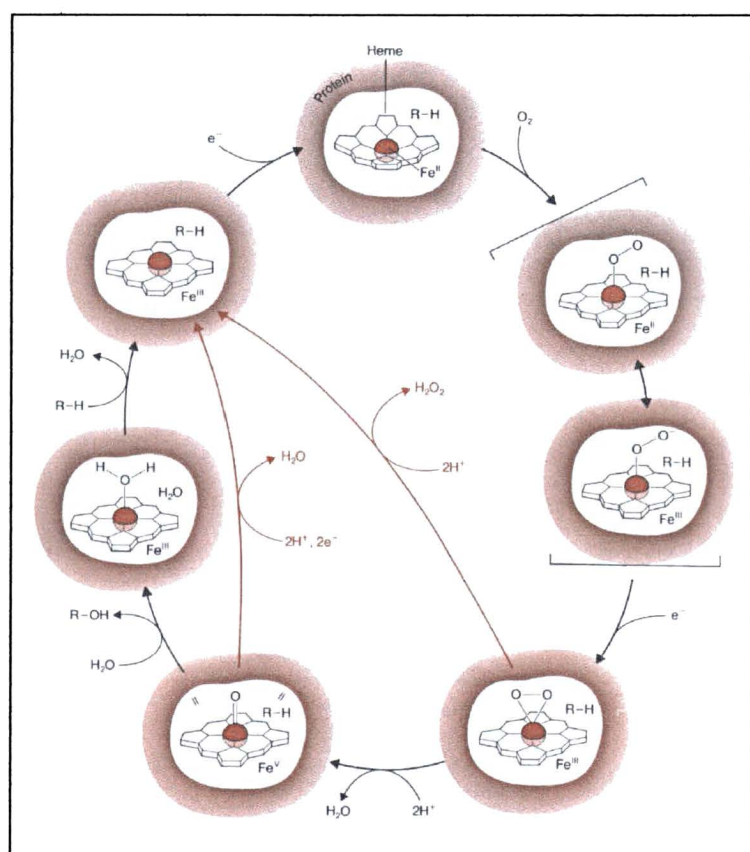


Figura 5 – Ciclo catalítico do P-450[15].

Os tipos de reações catalisadas pelo P-450 são extremamente diversos, atuando na oxidação dos mais variados xenobióticos e auxiliando na excreção dos seus metabólitos solúveis através da urina. A Figura 6

ilustra algumas reações catalisadas por esta enzima, tais como hidroxilação de compostos alifáticos, epoxidação de alcenos, N-oxidação e S-oxidação, dentre outras [1].

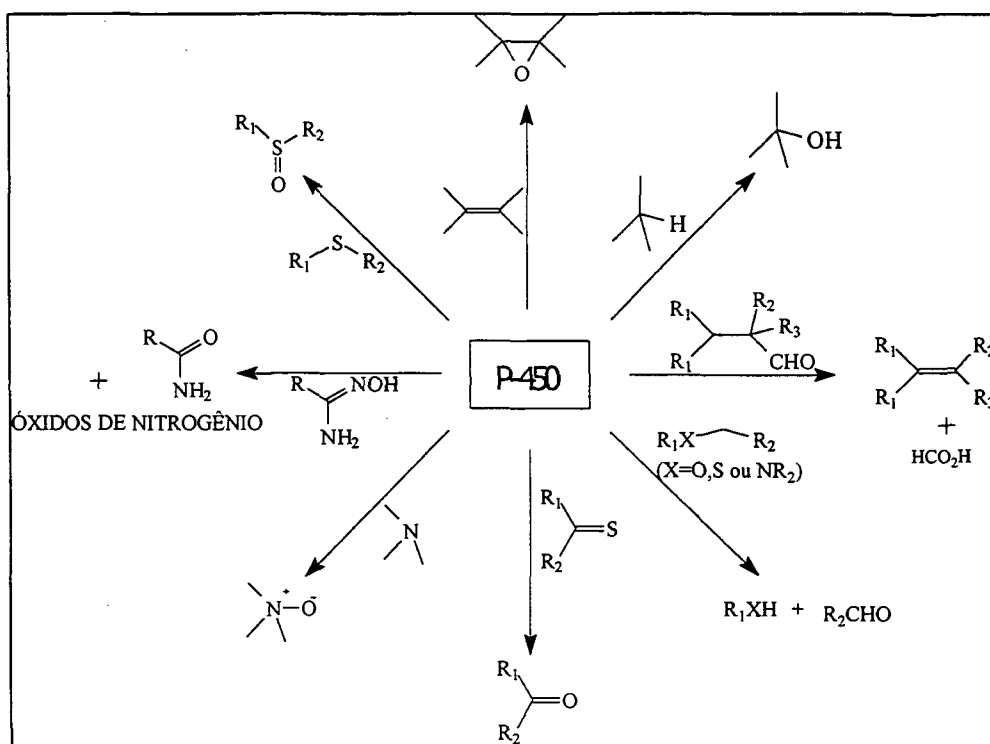


Figura 6 – Exemplo de algumas reações catalisadas pelo P-450.

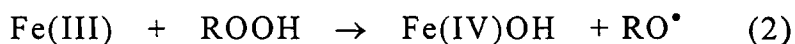
1.5) Estudos de Reações de Oxidação de Substratos Orgânicos Catalisadas por Metaloporfirinas

Nas reações de catálise utilizando metaloporfirinas, a formação do complexo metálico de alta valência (suposta espécie catalítica ativa), através da reação de metaloporfirinas com um doador de oxigênio, depende da natureza do oxidante bem como da estrutura da metaloporfirina [16].

Diversos doadores de oxigênio, como por exemplo iodosobenzeno (também chamado iodosilbenzeno), hipoclorito de sódio, oxigênio molecular na presença de fontes de elétrons, ânion superóxido, peróxidos de alquila, peróxido de hidrogênio, amina N-óxidos e persulfato ácido de potássio (KHS_2O_8), têm sido utilizados. Oxidantes contendo somente um

átomo de oxigênio ligado a um bom grupo abandonador (leaving group), tais como o iodosobenzeno, podem transferir mais facilmente seus átomos de oxigênio para metaloporfirinas. O iodosobenzeno pode produzir mais facilmente uma espécie reativa ferro-oxo se comparado a oxidantes contendo uma ligação O-O, como hidroperóxidos de alquila ou peróxidos de hidrogênio, que possuem duas formas de clivagem, homolítica e heterolítica [17-19].

Quando a clivagem é homolítica não há formação da espécie ferro-oxo, havendo formação de espécies do tipo RO[•]. Esta espécie é responsável pela hidroxilação de alcanos, mas não de epóxidos e olefinas. A regioseletividade da reação não pode ser controlada pelo complexo ferroporfirínico. [18-19]



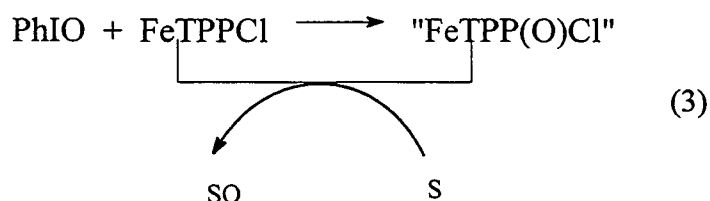
Para um sistema modelo eficiente, três condições são necessárias: (a) bom rendimento; (b) não destruição do catalisador metaloporfirínico no meio oxidante e (c) boa seletividade nas reações de oxidação.

Groves et al.^[20], foram os primeiros a relatar que a ferroporfirina Fe(TPP)Cl catalisava a transferência de átomos de oxigênio do iodosobenzeno para cicloexano produzindo cicloexanol em meio de diclorometano, com rendimento de cerca de 8%. Com este sistema, Groves efetuou reações de hidroxilação^[21], e de epoxidação^[22].

A oxidação de cicloexeno produz preferencialmente o epóxido e o produto da segunda oxidação é um álcool alílico.

No caso de alcanos, o álcool é obtido sem que necessariamente seja oxidado a cetonas, e este efeito representa uma das características essenciais do citocromo P-450, que é capaz de hidroxilar, sem entretanto

oxidar o álcool formado no curso da reação, onde PhIO é iodosobenzeno, S o substrato e SO o substrato oxidado.



A Fe(TPP)Cl (cloreto de tetra-fenilporfirina de ferro (III)), uma porfirina sintética, foi estudada como catalisador de reações de oxidação primeiramente por Groves et al. Este composto reproduziu qualitativamente a maioria das reações do P-450, porém seu efeito catalítico era rapidamente diminuído pela sua destruição durante a reação de catálise. Este tipo de porfirina foi denominada posteriormente de catalisador de primeira geração^[1].

Na tentativa de mimetizar os sistemas biológicos, compostos metaloporfirínicos modelos têm sido sintetizados. Estes modelos são idealizados principalmente com base em modificações da porfirina Fe(TPP)Cl usada no sistema de Groves. O objetivo destas modificações, tanto no que diz respeito à estrutura da porfirina quanto nas condições de reação, visa aumentar o tempo de vida, bem como a atividade da espécie catalítica intermediária ^[20-22].

Porfirinas tais como Fe(TMP)Cl (cloreto de tetra-mesitilporfirina de ferro (III)) e Fe(TPFPP)Cl (cloreto de tetra-pentafluorfenilporfirina de ferro (III)), mostraram-se capazes de resistir, até certo ponto, à destruição oxidativa em alguns tipos de reação catalítica, por causa de suas estruturas eletrônicas e estéricas favoráveis. Este tipo de porfirina foi denominado de catalisador de segunda geração. Estes catalisadores de segunda geração mostram eficiência catalítica na epoxidação de alcenos, porém na catálise

de hidroxilação de alcanos foi observada uma certa destruição das porfirinas [23-24].

Para gerar catalisadores ainda mais robustos, as posições β -pirrólicas das porfirinas foram halogenadas. Isto proporcionou a resistência desejada impedindo a destruição dos catalisadores. Estas metaloporfirinas poli-halogenadas foram denominadas de catalisadores de terceira geração, e têm mostrado estabilidades excepcionais e eficiência como catalisadores para epoxidação e hidroxilação, bem como exibido propriedades espectroscópicas não usuais [1].

A utilização de metaloporfirinas em reações de oxidação de substratos orgânicos (como modelo do P-450) em meio homogêneo pode levar a uma auto-oxidação das metaloporfirinas pela aproximação de anéis porfirínicos ativados, ou ainda, formação de dímeros, cuja atividade catalítica não foi ainda comprovada [2,5, 24-26].

Desta forma, inorgânicos (zeólitas, argilas, sílica gel, etc.) ou materiais orgânicos (polipirrol) têm sido utilizados como matrizes hospedeiras para a imobilização de metaloporfirinas, com o objetivo de impedir a auto-oxidação e dimerização dos anéis porfirínicos, e ainda facilitar a recuperação e reutilização do catalisador. A imobilização dos macrocíclicos também pode modificar a seletividade durante as reações de catálise, da mesma maneira que a cadeia protéica determina a seletividade da enzima [9, 27-28], direcionando para a formação de um produto preferencial.

1.6) Estudo de Metaloporfirinas Imobilizadas

As MP podem ser imobilizadas em diversas matrizes inorgânicas tais como argilas (intercalação em materiais lamelares)^[29], sílica gel (adsorção)^[30-31], sílica gel modificada (ligações covalentes)^[18] e zeólitas

(encapsulamento nas cavidades zeolíticas)^[32], visando melhorar o desempenho catalítico tanto do ponto de vista da seletividade quanto da eficiência.

A imobilização de metaloporfirinas, além de impedir a dimerização e destruição oxidativa dos anéis porfirínicos, fator muitas vezes comuns em catálise homogênea (dependendo do tipo de porfirina utilizada), tem por objetivo a obtenção de catalisadores sólidos que possam ser facilmente recuperados para reutilização. Além disso, procura-se obter um novo material, cuja seletividade e eficiência na catálise sejam mais adequadas que o material porfirínico em solução. Neste sentido, estuda-se a influência que a matriz inorgânica tem sobre o sistema catalítico, assim como a cadeia protéica tem influência sobre a seletividade de produtos e reagentes na cavidade do sítio ativo do P-450 ^[28].

1.7) Vidros Porosos do Tipo Vycor (PVG) como Suporte Inorgânico

O vidro poroso tipo Vycor (Porous Vycor Glass-PVG) é um material inorgânico que tem sido utilizado como matriz na obtenção de nanomateriais. O material é produzido pela Corning (cód. 7930) pelo método de fusão de óxidos, partindo de uma composição de 75% de SiO₂, 20% de B₂O₃ e os 5% restantes formados por Na₂O, K₂O e Al₂O₃ ^[33]. O vidro resultante da fusão e resfriamento da mistura é então recozido, sob condições controladas e ocorre assim uma separação de fases do tipo espinoidal ^[34-35], sendo uma fase formada por SiO₂ e outra formada por B₂O₃, Na₂O, K₂O e Al₂O₃. Após este cozimento, esta última fase, solúvel em HCl, é lixiviada por imersão do material em HCl a 100°C. Após este lixiviamento ácido, é obtida uma matriz formada basicamente por SiO₂, com uma rede aleatória de poros tridimensionais, interconectados entre si, sendo a composição final do material poroso de aproximadamente 96,5% de SiO₂, 3% de B₂O₃, e 0,5% de Na₂O, K₂O e Al₂O₃. O volume dos poros representa

28% do volume total do material, conferindo ao material alto valor de área superficial ($150\text{-}200\text{ m}^2/\text{g}$) [36].

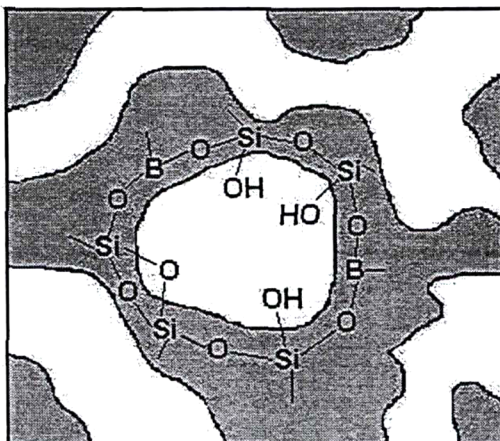


Figura 7 – Representação da rede de poros do PVG.

Uma das propriedades mais interessantes do PVG são os diâmetros dos poros obtidos, na faixa de 10 a 200 Å, onde podem ser acomodados compostos como as metaloporfirinas com diâmetro médio de 13 Å. A superfície destes poros é recoberta de uma grande quantidade de grupos silanóis (Si-OH) que possuem hidrogênios com a capacidade de realizar troca iônica, possibilitando assim que compostos catiônicos sejam fortemente imobilizados no interior dos poros por interações eletrostáticas. Dentre outras características, o PVG apresenta alta estabilidade térmica, resistência a choques térmicos, altas transmitâncias da luz visível, propriedades mecânicas superiores aos vidros convencionais, e grande resistência a ataques químicos, até mesmo ataques de ácidos (exceção fosfórico e fluorídrico) e ataques por hidróxidos.

Uma das principais diferenças encontradas entre a superfície dos poros do PVG e a da superfície da sílica gel está no fato de que a superfície do PVG possui a presença de B_2O_3 , que atua como um ácido de Lewis [34, 37-38], além de grupamentos B-O-H [37-38]. A estrutura porosa do PVG é remanescente de um processo de decomposição espinoidal, com poros

tridimensionais caoticamente conectados e este é o modelo que tem sido aceito, ultimamente, para descrever este material.

Aquecimentos até 900°C não causam variações que sejam significativas na área superficial do material. No entanto, para temperaturas acima de 950°C , ocorre uma diminuição abrupta da área do PVG, chegando a aproximadamente zero em 1200°C . Esta diminuição na área associada a uma significativa contração de volume observada à $T \geq 1000^{\circ}\text{C}$, é acompanhada também pela perda da capacidade do material em absorver vapores de água. Estes resultados foram interpretados como devidos ao colapso da estrutura porosa do PVG, e então representados esquematicamente na Figura 8. Um aquecimento do material até 900°C leva à condensação de grupos silanóis vizinhos, com respectiva perda de água [39].

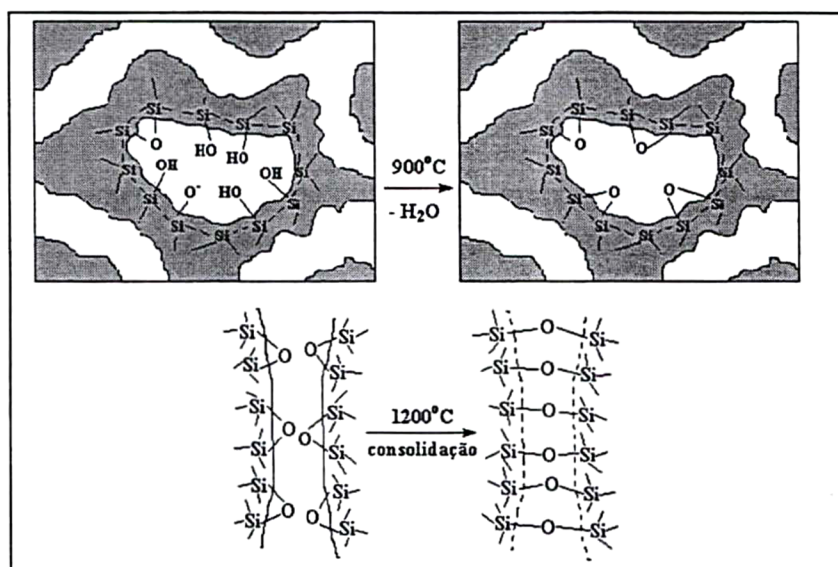


Figura 8 - Representação esquemática do PVG, e de seu comportamento térmico.

Estudos com metaloporfirinas imobilizadas em Vycor mostram-se bastante promissores pois o PVG parece ser um suporte inorgânico interessante (devido a sua resistência e tamanho de poros) para estes tipos

de macrocíclicos e o composto PVG/Metaloporfirina (PVG/MP) pode ser um catalisador adequado ao estudo das reações de oxidação de compostos orgânicos [40-41].

1.8) Algumas Considerações Sobre as Técnicas de Análise Aplicadas a Porfirinas e seus Metaloderivados

1.8.1) Espectroscopia Ultravioleta – Visível

O espectro de UV-Vis é provavelmente a mais interessante característica de uma porfirina. Assim como o benzeno e seus homólogos, o espectro de absorção no UV-Vis destes macrocíclicos apresenta duas regiões bastante distintas. Porém, ao contrário do benzeno que possui suas bandas de absorção na região do ultravioleta, as bandas das porfirinas aparecem na região próxima ao ultravioleta e na região da luz visível.

A banda mais intensa do espectro ocorre geralmente na faixa de 390-425 nm e é chamada banda B (ou banda Soret). Assim como ocorre no benzeno, esta banda surge da transição de elétrons de um orbital π para um orbital π^* desocupado. A banda Soret apresenta altos valores de coeficiente de absortividade molar (ϵ), geralmente na faixa de 60.000 L.mol⁻¹cm⁻¹.

A outra região característica do espectro de UV-Vis das porfirinas, que ocorre na região do visível, é formada por duas ou quatro bandas de menor intensidade. Estas bandas são chamadas de bandas Q, e estão situadas na região de 480-700 nm. O número e a intensidade destas bandas podem fornecer informações importantes sobre os substituintes do anel porfirínico, e também se a porfirina está protonada ou se está metalada. Porfirinas base livre apresentam quatro bandas Q na região do visível, mas

quando metaladas, o aumento de simetria ($D_{2h} \rightarrow D_{4h}$) faz com que o número de bandas se reduza de quatro para duas (Figura 9) [10].

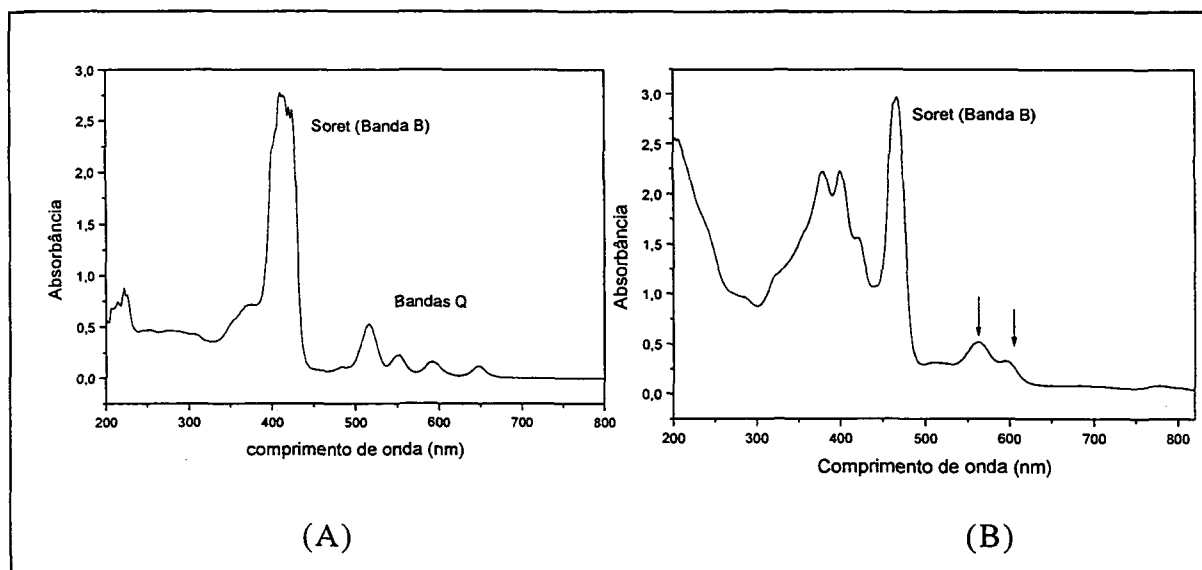


Figura 9 – (A) Espectro UV-Vis de porfirina base livre (H₂(TPP)) com presença de quatro bandas na região do visível e (B) Espectro UV-Vis da porfirina metalada que apresentam apenas duas bandas na região do visível.

Desta forma, a espectroscopia UV-Vis é uma das técnicas mais empregadas em estudos com porfirinas. Qualitativamente, a técnica pode fornecer informações sobre mudanças nos substituintes do anel porfirínico, podendo ser utilizada para acompanhamento de síntese de porfirinas, procedimentos como halogenação das posições β -pirrólicas [42] e metalação do macrocíclico [9]. Quantitativamente, a espectroscopia UV-Vis permite o monitoramento de processos de imobilização de metaloporfirinas em suportes inorgânicos, além de caracterizar os compostos resultantes possibilitando determinar se a metaloporfirina foi imobilizada sobre o suporte, através da observação das bandas características destes macrocíclicos presentes nos materiais obtidos após a imobilização.

O vidro poroso do tipo Vycor (PVG) é um material transparente à luz visível, não possuindo absorções nesta região do espectro eletromagnético. Este fato é de grande importância para este trabalho, visto que o PVG não

contribui com alterações significativas no perfil do espectro de absorção das metaloporfirinas, possibilitando que os materiais obtidos com a imobilização destes macrocíclicos nos poros do PVG sejam facilmente caracterizados.

1.8.2) Infravermelho por Reflectância Difusa

Embora os métodos de absorção sejam de longe a maneira mais comum de coletar os dados vibracionais de infravermelho, existem outros métodos para coletar as mesmas informações, a partir da luz refletida da superfície dos materiais. Estes métodos são utilizados principalmente se a amostra for opaca, ou em ocasiões onde o espectro de transmissão não apresenta bons resultados.

A Figura 10 mostra um típico processo de refração, quando um feixe de luz de um meio menos denso incide na interface de um meio opticamente mais denso. O ângulo de incidência (α_i) e o ângulo de refração (α_f) são iguais, como mostrado na Figura 10. O feixe refletido contém informações espectrais da interface da amostra, e este fenômeno é utilizado na espectroscopia de reflectância difusa, sendo apenas uma pequena porção da luz refratada para o interior do meio mais denso ^[43-44].

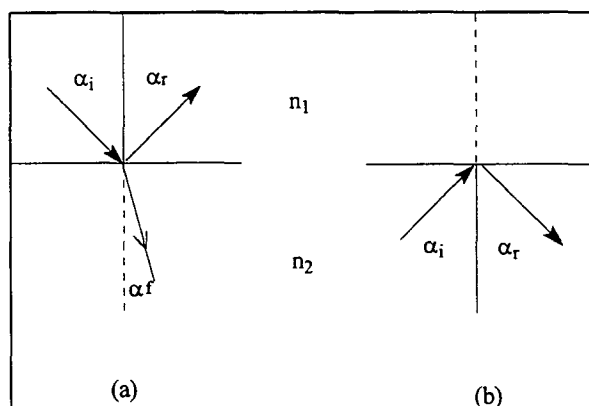


Figura 10 – (a) Reflexão e refração. (b) Reflexão total interna. α_i , ângulo de incidência; α_r , ângulo de reflexão e α_f , ângulo de refração. O meio n_2 é opticamente mais denso que o meio n_1 : $n_2 > n_1$.

A Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD ou IV-RD) é uma técnica muito utilizada em trabalhos com PVG, visto que esta técnica permite observar bandas características de estiramentos de OH em grupos silanóis livres (Si-OH) na região de $3800\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ e também de grupos Si(OH)_2 na região de $3670\text{-}3590\text{ cm}^{-1}$ [37]. Através deste método pode-se propor a forma de interação entre as metaloporfirinas e a superfície dos poros do PVG.

1.8.3) Ressonância Paramagnética Eletrônica

A Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é extensamente usada em estudos com porfirinas metaladas com íons de metais de transição. Metaloporfirinas de Fe(III), Mn(II) e Cu(II), dentre outros metais, são estudadas por RPE com a finalidade de se obter informação sobre as interações entre o metal e o centro do anel macrocíclico, definindo assim se o metal está inserido no centro do anel ou mais afastado, e ainda, se ocorre distorção do anel porfirínico com a inserção do metal [45].

A RPE é também uma ferramenta de grande importância em estudos envolvendo o mecanismo de reação, no que se refere a formação de espécies de alta valência, as quais seriam as espécies cataliticamente ativas [46].

O processo de imobilização de metaloporfirinas em suportes inorgânicos pode ocasionar distorções no macrocíclico, fazendo com que o ambiente eletrônico ao redor do centro metálico seja modificado. Este tipo de informação pode ser obtida por RPE e é de extrema importância, pois estas mudanças definirão todo o comportamento catalítico desta espécie, seja em relação à seletividade, eficiência ou mesmo à resistência que este macrocíclico apresentará frente a processos degradativos [28-29].

1.8.4) Cromatografia Gasosa [47-48]

Esta técnica é intensamente utilizada para analisar os produtos de reações de oxidação de substratos orgânicos, catalisadas por metaloporfirinas. O seu uso é largamente difundido devido à facilidade de operação do equipamento e relativamente baixo custo da análise. Os produtos obtidos nas reações de oxidação de substratos orgânicos por MP geralmente são voláteis, portanto adequados para determinação por esta técnica. Outra vantagem é a sensibilidade apresentada pela cromatografia, requerendo pequenas quantidades de amostra.

A cromatografia baseia-se na partição da amostra entre uma fase móvel líquida ou gasosa e uma fase estacionária também líquida ou sólida^[47-48].

Para cada substância, um tempo característico de permanência na coluna é refletido na posição de registro de cada pico cromatográfico e é definido como tempo de retenção. Através deste tempo de retenção e processos de quantificação (padronização interna ou externa) pode-se determinar a eficiência catalítica do uso de metaloporfirinas em reações de oxidação de substratos, a exemplo do cicloexano ou cicloexeno.

1.8.4.1) Padronização Interna

Quando o objetivo da análise é a determinação de um ou alguns constituintes da amostra, a adição de um padrão interno pode auxiliar na compensação de vários erros analíticos. Nesta técnica adiciona-se uma substância escolhida que produza um pico único e separado dos constituintes da amostra que se deseja quantificar. Este componente será utilizado como um marcador interno para compensar todos os efeitos que possam alterar a área do pico, incluindo flutuações do volume da amostra injetada. Na calibração por este método, misturas são separadas contendo

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

2.1) Objetivos Gerais

Contribuir para o entendimento da química de compostos metaloporfínicos imobilizados em suportes inorgânicos, e investigar a atividade catalítica de metaloporfirinas imobilizadas frente a reações de oxidação de substratos orgânicos.

2.2) Objetivos Específicos

- Imobilizar metaloporfirinas de Ferro e Manganês - $(\text{Fe}(\text{TPP})^+)$, $\text{Mn}(\text{TPP})^+$, $\text{Fe}(\text{TMPyP})^{5+}$, $\text{Mn}(\text{TMPyP})^{4+}$, $\text{Fe}(\text{TFPP})^+$, $\text{Mn}(\text{TFPP})$, $\text{Fe}(\text{TMAPP})^{5+}$ e $\text{Mn}(\text{TMAPP})^{5+}$ em Vidros Porosos do tipo Vycor (PVG) (Figura 11).

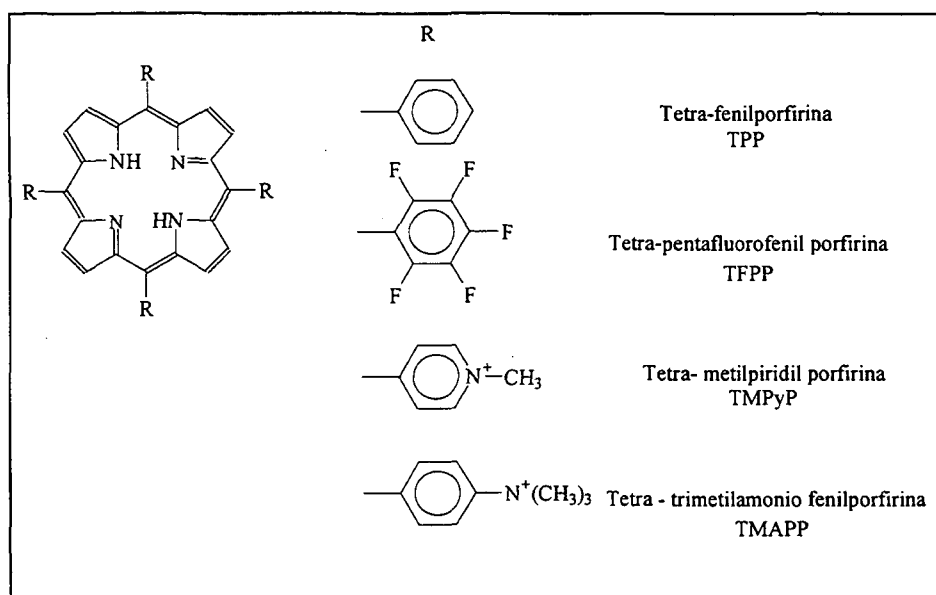


Figura 11 – Porfirinas utilizadas neste trabalho.

- Caracterizar os compostos obtidos através das técnicas de Espectroscopia eletrônica na região do Ultravioleta e Visível (UV-Vis), Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância difusa (IV-RD) e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).
- Investigar a atividade catalítica dos compostos obtidos frente a reações de oxidação de substratos orgânicos (Figura 12).

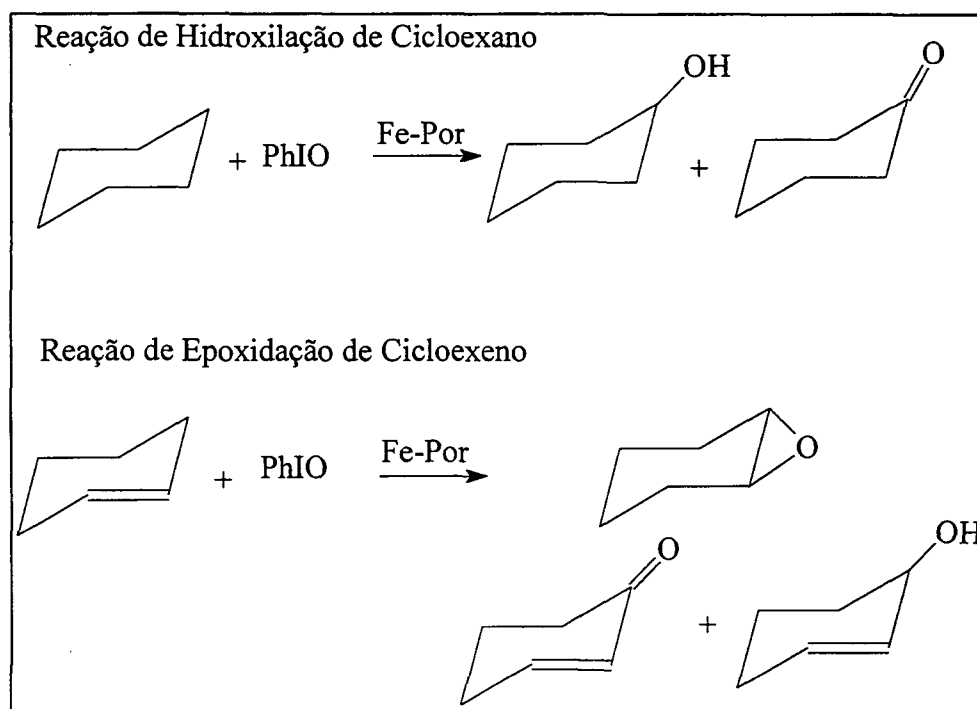


Figura 12 – Reações de oxidação de substratos orgânicos.

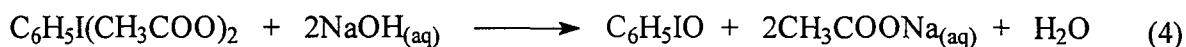
3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1) Reagentes e solventes

Os reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram adquiridos comercialmente e não foram realizados tratamentos de purificação, visto que o grau de pureza indicado pelos fabricantes se apresentavam em uma boa faixa de confiabilidade para a realização dos procedimentos deste trabalho sem interferência nos resultados obtidos. A procedência dos reagentes e solventes utilizados neste trabalho foram indicados entre parênteses no decorrer do texto. Todas as porfirinas base livre e metaloporfirinas adquiridas comercialmente são produzidas pela Aldrich.

3.2) Síntese do Iodosobenzeno (PhIO)

O iodosobenzeno utilizado como doador de oxigênio nas reações de catálise foi sintetizado pela hidrólise alcalina de 5 g de iodosobenzenodiacetato (Aldrich) conforme a equação abaixo ^[49].



A síntese consistiu em agitar vigorosamente com um bastão de vidro por 20 minutos o iodosobenzenodiacetato (0,0148 mol) e 25 mL de uma solução 2 mol/L de NaOH (Cinética Química). Esta reação foi realizada no escuro para evitar a decomposição do iodosobenzeno formado.

A mistura ficou em repouso por 1 hora. O sólido foi lavado com água destilada até pH neutro e com 100 mL de CHCl_3 (Synth) para acelerar o processo de secagem. O PhIO foi armazenado protegido da luz em pequenos frascos, e estocados em um freezer.

3.3) Tratamento do vidro poroso Vycor (PVG)

As dimensões das placas de PVG (Cornig) utilizadas neste trabalho foram de aproximadamente 1cm x 1cm x 1 mm, sendo seus valores (medidos com paquímetro) utilizados nos cálculos para a determinação do caminho óptico percorrido pelo feixe de luz durante a caracterização dos PVG/MP. Assim foi possível a determinação da concentração aproximada de metaloporfirinas imobilizadas no vidro. Estas placas foram polidas em uma politriz (DPU-10 – Panambra-Struers) para que a superfície não possuísse ranhuras que espalhassem luz durante a caracterização por UV-Vis.

O tratamento consistiu em mergulhar as placas de vidro em banho ácido de HCl 5% (Nuclear) por 30 minutos. As placas foram então lavadas em banho de acetona (Quimex) por mais 24 horas, para eliminação de algumas substâncias orgânicas. Após os banhos, as placas do vidro permaneceram em mufla (EDG3P-S1800 – EDG Equipamentos) à temperatura de 550 °C por 3 dias. Após isto, foram retiradas da mufla e guardadas em dessecador para que o vidro não sofresse impregnação com outras substâncias do ar além de umidade.

3.4) Metalção e Purificação das Porfirinas ^[9]

As porfirinas $H_2(TPP)$, $H_2(TFPP)$, $[H_2(TMPyP)]^{4+}$ e $[H_2(TMAPP)]^{4+}$ comercialmente adquiridas foram metaladas através do refluxo das porfirinas base livre (veja Tabela I) em dimetilformamida (DMF - Nuclear) e o sal do metal de interesse, a uma temperatura de 120 °C, durante 12 horas em um balão de 3 bocas com atmosfera de argônio. Neste processo foram utilizados o Cloreto de Ferro (II) (Sigma) para a metalção das porfirinas com Ferro (III) e Cloreto de Manganês (II) (Vetec) para a metalção com Manganês(III) (Vetec) (exceto para a metalção da $[H_2(TMAPP)]^{4+}$, onde foi utilizado acetato de Manganês (II)).

TABELA I – Quantidades em mol de porfirinas e íon metálico utilizadas nas reações de metalação.

Porfirina	N _{por} (mol)	Sal do metal utilizado	n _{metal} (mol)	Razão n _{por} /n _{metal}	Solvente
H ₂ (TPP)	1,6x10 ⁻⁴	MnCl ₂	1,6x10 ⁻³	1:10	DMF
H ₂ (TMPyP) ⁴⁺	7,3x10 ⁻⁵	MnCl ₂	7,4x10 ⁻⁴	1:10	DMF
H ₂ (TFPP)	8,2x10 ⁻⁵	MnCl ₂	8,2x10 ⁻⁴	1:10	DMF
H ₂ (TMAPP) ⁴⁺	4,0x10 ⁻⁵	Mn(CH ₃ COO) ₂	2,0x10 ⁻⁴	1:5	MeOH
H ₂ (TMAPP) ⁴⁺	4,1x10 ⁻⁵	FeCl ₂ .4H ₂ O	4,2x10 ⁻⁴	1:10	DMF

O acompanhamento das reações de metalação foi realizado por espectroscopia UV-Vis (Espectrofotômetro HP 8452 Diode Array), pois o processo causa mudanças no espectro eletrônico de porfirina de base livre (4 bandas na região do visível) quando comparada a porfirina metalada (2 bandas na região do visível).

Apenas a metaloporfirina [Fe(TFPP)]⁺ utilizada neste trabalho foi obtida comercialmente (Aldrich), sendo que todas as outras metaloporfirinas foram metaladas em laboratório através do processo descrito acima. A Tabela I mostra apenas as quantidades (em mol) de porfirina e metal utilizados em reações de metalação neste trabalho, ou seja, as outras MP utilizadas já haviam sido metaladas em trabalhos anteriores.

A purificação das metaloporfirinas de Ferro e Manganês foi realizada em coluna cromatográfica utilizando como fase móvel uma mistura de 10% de diclorometano (Synth ou Nuclear) em metanol (Nuclear). A fase estacionária utilizada para a purificação das metaloporfirinas neutras¹

¹ Cabe como comentário nesta etapa do trabalho que as MP obtidas na metalação das porfirinas base livre H₂(TPP) e H₂(TFPP) (neutras) apesar de possuírem uma carga residual proveniente do íon metálico no estado de oxidação (III) foram chamadas neutras, visto que o estas porfirinas base livre tratam-se de ligantes neutros.

($[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$, $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$, $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$) foi sílica gel (200-400 mesh, 60 Å, área superficial 500 m²/g - Aldrich) e para as metaloporfirinas catiônicas ($[\text{Fe}(\text{TMPyP})]^{5+}$, $[\text{Mn}(\text{TMPyP})]^{5+}$, $[\text{Fe}(\text{TMAPP})]^{5+}$ e $[\text{Mn}(\text{TMAPP})]^{5+}$) foi alumina (150 mesh, 58 Å, área superficial 155 m²/g - Aldrich).

3.5) Determinação do Coeficiente de Absortividade Molar

Foram preparadas soluções das metaloporfirinas com concentrações na ordem de 10⁻⁴ mol/L. Volumes conhecidos destas soluções foram adicionados em uma cubeta de quartzo especialmente adaptada para este fim, contendo um recipiente de aproximadamente 60 mL na sua parte superior como reservatório da solução (Figura 13). Os espectros eletrônicos de UV-Vis destas soluções foram registrados e utilizados para a determinação do coeficiente de absorvidade molar (ϵ) das bandas características de cada metaloporfirina, através de um gráfico da absorbância versus a concentração destas soluções.

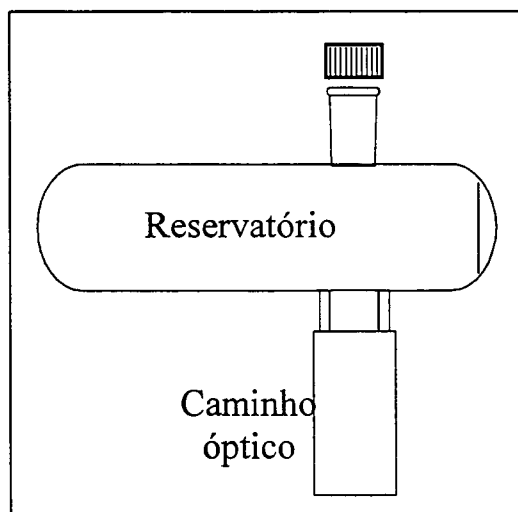


Figura 13 – Cubeta adaptada com reservatório para solução.

3.6) Imobilização das Porfirinas em PVG

O processo de imobilização das metaloporfirinas em PVG consistiu em deixar as placas do vidro, ou então o PVG pulverizado, imersos em soluções das metaloporfirinas (Figura 13 e Tabela I) em seus solventes mais apropriados, em tempo e temperatura controlados (Tabela II – anexada na seção de resultados e discussão). Após a imobilização foi realizada a lavagem dos materiais com metanol, diclorometano e acetona para eliminação de MP aderida na superfície do vidro e que não se difundiu para o interior dos poros.

3.7) Determinação da Concentração de Metaloporfirina no PVG

As concentrações de MP imobilizadas em PVG foram determinadas pelas comparações dos espectros iniciais e finais (após lavagem dos materiais) das soluções utilizadas nos processos de imobilização, através da comparação entre as absorbâncias das bandas características das metaloporfirinas. A diferença entre absorbâncias nos espectros inicial e final foi então relacionada ao coeficiente de absortividade molar (ϵ) de cada metaloporfirina o que indicou a quantidade de metaloporfirina absorvida pelos poros do vidro.

3.8) Caracterização dos PVG/MP

Na caracterização das ferroporfirinas imobilizadas em vidros tipo Vycor, foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia no ultravioleta e visível e também Espectroscopia na região do infravermelho por reflectância difusa. As análises foram realizadas diretamente com as placas do vidro que foram retiradas das soluções de metaloporfirinas. Após lavagem com Metanol, Diclorometano e Acetona para eliminar metaloporfirina que estivesse na superfície do vidro e que não se difundiu para o interior dos poros. Além disso, foram realizadas análises do vidro

pulverizado. Os materiais obtidos também foram caracterizados por RPE do sólidos pulverizados.

3.9) Espectroscopia Eletrônica na região UV-Vis

As placas do PVG/MP foram submetidas a análise de UV-Vis em um Espectrofotômetro HP 8452 Diode Array. As placas foram posicionadas com o auxílio de uma pinça em frente ao feixe de luz do equipamento de UV-Vis. O branco utilizado foi uma placa de PVG tratada e sem metaloporfirinas imobilizadas.

Os materiais obtidos das imobilização realizadas em pó foram analisados em uma cubeta de quartzo 0,1 cm com uma suspensão de tetracloreto de carbono, pois o vidro torna-se transparente neste solvente por possuírem índices de refração da luz muito próximos ($1,33^0$ para o PVG e $1,46^0$ para o CCl_4), permitindo observar a porfirina imobilizada empregando esta técnica.

3.10) Ressonância Paramagnética Eletrônica

As análises de RPE dos sólidos obtidos da imobilização das MP em PVG foram realizadas em um Espectrômetro BRUKER ESP 300E – Banda X (9,2 GHz) a 293 K e 77 K.

Para a realização das análises de RPE foi necessária a pulverização das placas de PVG/MP ou então a utilização dos sólidos obtidos na imobilização das MP em PVG previamente pulverizado.

Neste trabalho também foram realizados dois experimentos com o objetivo de acompanhar possíveis variações no estado de oxidação do metal central de algumas porfirinas de manganês após o processo de imobilização

3.12) Infravermelho por Reflectância Difusa

As análises de Infravermelho por Reflectância Difusa (Espectrofotômetro de IV - BOMEM série MB adaptado com um aparato para análises de reflectância difusa) de algumas placas pulverizadas e de todos os sólidos obtidos da imobilização das metaloporfirinas em PVG pulverizado foram realizados utilizando-se uma mistura numa razão 1:1 de amostra/KBr, aproximadamente 150 mg de cada material. Também foram realizadas análises das PVG/MP sem KBr, sendo que estas apresentaram espectros mais definidos. Aproximadamente 250 mg de material foi utilizado para preencher o disco amostrador.

Os materiais obtidos pela imobilização das MP em PVG também foram analisados por infravermelho de transmitância, usando a técnica de pastilha de KBr (1 mg de amostra para 100 mg de KBr), mas não apresentaram bons resultados.

3.13) Utilização dos PVG/MP como Catalisadores em Reações de Oxidação de Substratos Orgânicos

Os materiais obtidos foram utilizados como catalisadores em reações de oxidação de substratos orgânicos (cicloexano (Aldrich) e cicloexeno (Carlo Erba)) conforme ilustração da Figura 12.

As placas de vidro contendo as MP foram pulverizadas com almofariz e pistilo de ágata. Massas conhecidas dos PVG/MP (aproximadamente 5 mg) foram colocadas em frascos de 2 mL com tampa de rosca e septo de face dupla de silicone/teflon, juntamente com massas conhecidas de PhIO (na faixa de 15 a 0,1 mg de PhIO, dependendo da razão PhIO/metaloporfirina desejada). A mistura de sólidos foi desaerada com argônio por 15 minutos. Aos sólidos foi adicionado 150 μ L de substrato (cicloexano ou cicloexeno) e 350 μ L de solvente (acetonitrila (Synth), diclorometano ou mistura ACN:DCM na proporção 1:1).

A reação foi colocada em um banho de gelo a 0°C e permaneceu sob agitação magnética no escuro por 1 hora. Após este tempo a reação foi inibida pela adição de 50 µL de solução saturada de sulfito de sódio em ACN.

Os frascos das reações foram centrifugados para separação das fases sólida e líquida. A fase líquida foi extraída para um frasco volumétrico de 1 ou 2 mL. Em seguida foram realizadas várias lavagens com o mesmo solvente utilizado na reação, seguido de centrifugação para remoção dos produtos de reação que pudessem estar aderidos na superfície e poros do catalisador. Os extratos obtidos nestas lavagens foram misturados ao extrato original no frasco volumétrico.

Do volume total obtido foi extraída uma alíquota de 300 µL onde foi adicionado 5 µL da solução de padrão de octanol (Aldrich) preparada em acetonitrila (Synth). A solução foi analisada por cromatografia gasosa para quantificar os produtos de reação (Cromatógrafo gasoso SHIMADZU GC-14B).

3.14) Quantificação dos Produtos de Reação – Curvas de Calibração (CG)

Foram preparadas várias soluções contendo os produtos das reações das oxidações de cicloexano e cicloexeno, e também do padrão interno (octanol). Estas soluções foram preparadas em diclorometano em diferentes concentrações (na faixa de 10^{-4} a 10^{-6} mol/L) e foram analisadas por cromatografia gasosa. Foi adicionado o padrão interno octanol a estas soluções para a construção de uma curva de calibração da relação área de produto/área de octanol contra massa de produto/massa de octanol.

As equações obtidas foram utilizadas para a determinação do rendimento dos produtos das reações de catálise cujos resultados serão discutidos na seção de resultados no item 4.10.

3.15) Tratamento de Resíduos

Os solventes orgânicos utilizados neste trabalho foram armazenados em frascos para posterior destilação e purificação, possibilitando sua reutilização.

Os resíduos sólidos PVG/MP com KBr proveniente das análises por IV-RD e os sólidos PVG/MP utilizados neste trabalho como catalisadores nas reações de oxidação de substratos orgânicos foram armazenados em um frasco de vidro para posterior tratamento e descarte.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1) Tratamento do Vidro Poroso Vycor (PVG)

Após o corte e o polimento das placas de PVG, foram realizados os tratamentos com HCl 2 mol/L e acetona, seguidos de tratamento térmico.

O tratamento térmico do vidro poroso tipo Vycor é uma etapa de grande importância para a sua utilização. Ela é realizada para a eliminação de substâncias indesejáveis incorporadas e aderidas à superfície dos poros do vidro. Após os tratamentos químico e térmico a cor amarelada observada nos pedaços de vidro desapareceu e uma maior transparência foi observada. O espectro UV-Vis do PVG, após o tratamento químico e o tratamento térmico, não apresentou absorções na região do visível (Figura 14).

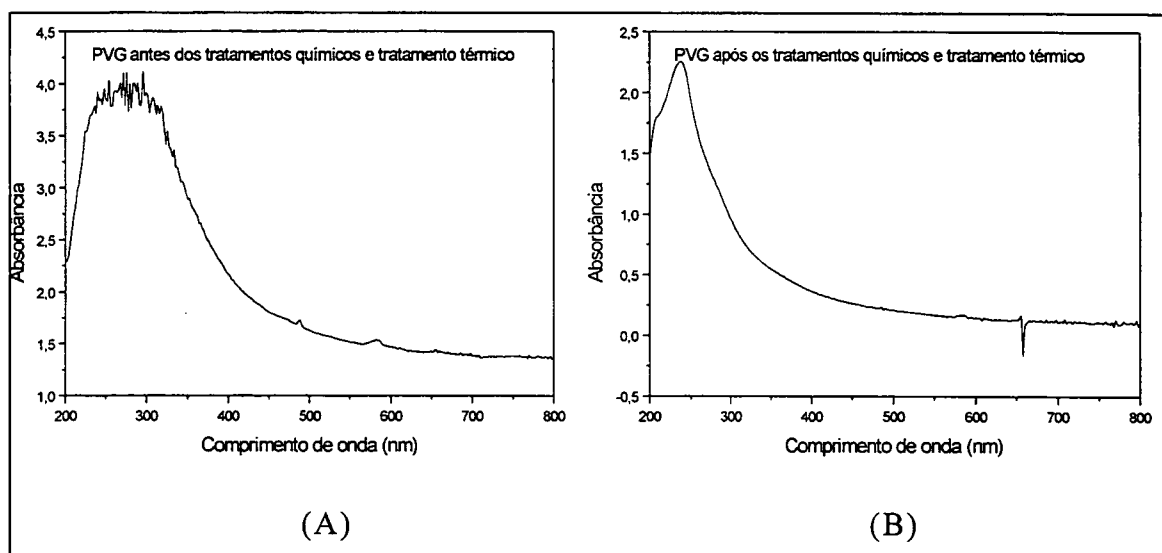


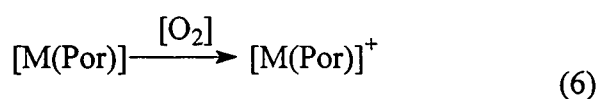
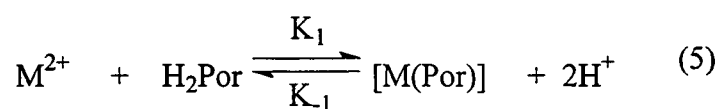
Figura 14 – Espectros UV-Vis do PVG (A) antes e (B) depois dos tratamentos químicos e tratamento térmico.

4.2) Síntese do Iodosobenzeno (PhIO)

A pureza do iodosobenzeno (85,84 %) foi determinada por titulometria iodométrica conforme o método de Vogel^[50]. Periodicamente sua % de pureza foi determinada. (Reação de síntese do PhIO indicada na equação (4) seção 3.2).

4.3) Metalção e Purificação das porfirinas

Quando soluções contendo excesso de acetado de manganês (II) ou outro sal de manganês (II), bem como o cloreto de ferro(II), são refluxadas com porfirina base livre (em ácido acético glacial, dimetilformamida ou outros solventes) em atmosfera inerte, seguida de posterior exposição ao ar, metalomacrocíclicos contendo o metal no estado de oxidação (III) são formados. O que tem sido proposto na literatura é que este processo ocorre em duas etapas distintas^[51].



A primeira etapa (equação 5) é a etapa determinante da velocidade da reação e a segunda etapa (equação 6) é muito rápida e ocorre de maneira irreversível. A inserção de íons no estado de oxidação (III) não é observada^[52].

As porfirinas metaladas foram purificadas por coluna cromatográfica como descrito na sessão de métodos. A metalção das porfirinas de base livre foi confirmada por UV-Vis. Como já foi dito, os espectros na região UV-Vis das porfirinas base livre apresentam quatro bandas características na região do visível na faixa de 480-700 nm. Estas bandas são denominadas

bandas Q e são originadas devido a transições internas do ligante porfirínico ($\pi \rightarrow \pi^*$). O número destas bandas diminui de quatro para duas quando as porfirinas são metaladas devido à maior simetria do macrocíclico metalado^[10]. Desta maneira, foi possível comprovar a metalação das porfirinas de base livre e os valores de λ_{\max} e ϵ referente às bandas das porfirinas base livre e metaloporfirinas estão indicados na Tabela II.

4.4) Coeficientes de absortividade molar das porfirinas

Os valores de coeficiente de absortividade molar (ϵ) das metaloporfirinas utilizadas foram determinados através da lei de Lambert-Beer e os resultados obtidos estão dispostos na Tabela II. Em alguns casos não foram calculados os valores de ϵ (NC), visto que não houve necessidade do acompanhamento de todas as bandas das MP durante os processos de imobilização das mesmas em PVG.

Os espectros UV-Vis das porfirinas base livre e das MP obtidas foram determinados em DCM (porfirinas neutras) e em MeOH (porfirinas catiônicas).

Os valores dos comprimentos de onda obtidos para as MP foram comparados com os da literatura em condições semelhantes de análise e se mostraram concordantes com os resultados reportados, sofrendo em alguns poucos casos apenas pequenos deslocamentos nas posições das bandas características dos compostos^[46,53-55] devido a diferença de solventes e concentração.

4.5) Imobilização das metaloporfirinas em PVG

Esta etapa do trabalho se iniciou pela imobilização da $[\text{Fe}(\text{TMPyP})]^{5+}$ em placas do PVG previamente tratado, onde foram empregadas as condições de imobilização descritas na Tabela III, reações 1 e 2.

Quando a placa de PVG/FePor obtida nesta imobilização foi quebrada para pulverização e posterior utilização em reações de catálise, observou-se que a ferroporfirina não se difundiu com grande eficiência para a parte mais interna da placa, ficando apenas aderida nas partes mais próximas da superfície, como ilustra o esquema da Figura 15. Este fato justificou a baixa porcentagem de imobilização observada para a $[\text{Fe}(\text{TMPyP})]^{5+}$ na reação 2 (9,4%). Com o objetivo de aumentar a porcentagem de imobilização foram modificadas as condições de tempo (reação 1) e temperatura (reação 6) associadas com a pulverização do PVG. Ambas as modificações provocaram melhoria na porcentagem de imobilização da $[\text{Fe}(\text{TMPyP})]^{5+}$. Assim, observou-se que o fator temperatura associado a pulverização do vidro foi fundamental para o aumento da porcentagem de ferroporfirina imobilizada, mesmo utilizando o tempo de 2,5 horas (baixo se comparado com a reação 2 – 17 horas). Nestas condições foi obtido 64% de imobilização da ferroporfirina no vidro (reação 3). Tal efeito é esperado se considerarmos que o aumento da temperatura de 25 °C para 50 °C favorece a difusão da solução da ferroporfirina para o interior dos poros do PVG. Além disso, a particulação do vidro favorece o contato com a solução de ferroporfirina, aumentando a porcentagem de imobilização.

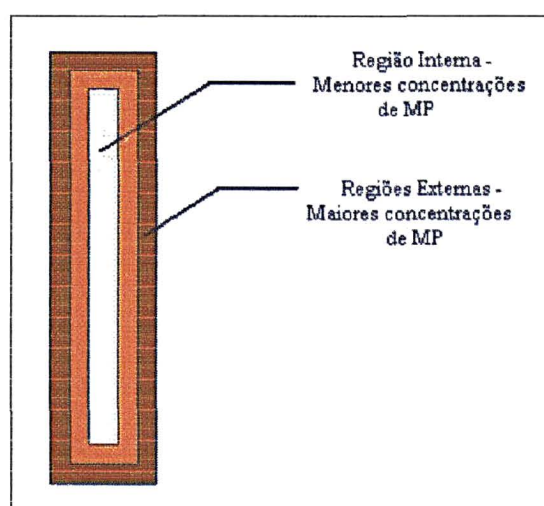


Figura 15 – Ilustração do corte lateral de uma placa de PVG/MP – Difusão em diferentes regiões.

Após o processo de impregnação e lavagem das amostras contendo a $[\text{Fe}(\text{TMPyP})]^{5+}$ imobilizada (tanto em pó quanto em placa) com os solventes DCM, MeOH e acetona, não foi observada lixiviação da ferroporfirina. Este

TABELA II – Comprimento de onda e absorvidade molar das bandas Soret e bandas Q das metaloporfirinas utilizadas neste trabalho.

Código	Soret $\lambda(\text{nm})$ e ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Banda 1 $\lambda(\text{nm})$ e ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Banda 2 $\lambda(\text{nm})$ e ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Banda 3 $\lambda(\text{nm})$ e ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Banda 4 $\lambda(\text{nm})$ e ϵ ($\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$)	Solvente utilizado
$\text{H}_2(\text{TPP})$	415 (NC) ^{a,b}	516 (NC)	550 (NC)	592 (NC)	646 (NC)	DCM
$\text{Fe}(\text{TPP})^+$	416 (NC)	510 (9.000)	578 (3.000)	-	-	DCM
$\text{Mn}(\text{TPP})^+$	478 (NC)	580(11.000)	618(12.330)	-	-	DCM
$\text{H}_2(\text{TFPP})$	410 (NC)	506 (NC)	582 (NC)	636 (NC)	654 (NC)	DCM
$\text{Fe}(\text{TFPP})^+$	408(125.800)	504(10.540)	568(4.400)	628(4.720)	-	DCM
$\text{Mn}(\text{TFPP})^+$	476(47.110)	574 (5.800)	-	-	-	DCM
$\text{H}_2(\text{TMPyP})^{4+}$	421 (NC)	518 (NC)	554 (NC)	592 (NC)	648 (NC)	MeOH
$\text{Fe}(\text{TMPyP})^{5+}$	418(24.000)	598 (3.000)	632 (1.100)	-	-	MeOH
$\text{Mn}(\text{TMPyP})^{5+}$	462(15.600)	560 (1.500)	-	-	-	MeOH
$\text{H}_2(\text{TMAPP})^{4+}$	406 (NC)	508 (NC)	542 (NC)	586 (NC)	644 (NC)	MeOH
$\text{Fe}(\text{TMAPP})^{5+}$	418(20.000)	622 (2.700)	-	-	-	MeOH
$\text{Mn}(\text{TMAPP})^{5+}$	464(56.000)	560 (7.600)	594 (4.650)	-	-	MeOH

Onde: (a) NC = valor de ϵ não calculado. (b) Valores de ϵ entre parênteses.

Tabela III – Tempos de imobilização, concentração dos materiais obtidos e porcentagem de imobilização.

Reação	Porfirina	Massa PVG g	Código	Tempo imobilização	T (°C)	Quantidade de MP usada na imobilização (mol)	MP imobilizada %	Mol de MP/g de PVG
1	[Fe(TMPyP)] ⁵⁺	0,1876	VyFeTMPyP A1	8 dias	25	1,4x10 ⁻⁶	22	1,7X10 ⁻⁶
2	[Fe(TMPyP)] ⁵⁺	0,1945	VyFeTMPyP B1	17 Horas	25	1,4x10 ⁻⁶	9,4	6,9X10 ⁻⁷
3	[Fe(TMPyP)] ⁵⁺	0,0942	VyFeTMPyP 2	2,5 Horas	50	2,0 x10 ⁻⁶	64	1,0X10 ⁻⁵
4	[Fe(TPP)] ⁺	0,2789	VyFeTPP A1	2,5 Horas	0	1,2x10 ⁻⁶	0,6	2,9X10 ⁻⁸
5	[Fe(TPP)] ⁺	0,1800	VyFeTPP B1	5 dias	0	1,2x10 ⁻⁶	6,5	4,1X10 ⁻⁷
6	[Fe(TPP)] ⁺	0,3389	VyFeTPP 2	1 Hora ^d	40	2,1x10 ⁻⁶	44	2,8X10 ⁻⁶
7	[Mn(TPP)] ⁺	0,3082	VyMnTPP 1	28 Horas	0	2,7 x10 ⁻⁷	65	5,7X10 ⁻⁷
8	[Mn(TMPyP)] ⁵⁺ ^a	0,5310	VyMnTMPyP A1	24 Horas	25	1,2 x10 ⁻⁵	16	3,8X10 ⁻⁶
9	[Mn(TMPyP)] ⁵⁺	0,5377	VyMnTMPyP A2	24 Horas	25	1,2 x10 ⁻⁵	91	2,1X10 ⁻⁵
10	[Mn(TMPyP)] ⁵⁺	0,5224	VyMnTMPyP B1	24 Horas	25	6,0x10 ⁻⁶	19	2,2X10 ⁻⁶
11	[Mn(TMPyP)] ⁵⁺	0,5234	VyMnTMPyP B2	24 Horas	25	6,0x10 ⁻⁶	95	1,1X10 ⁻⁵
12	[Mn(TMPyP)] ⁵⁺	0,2734	VyMnTMPyP C1	24 Horas	25	2,0x10 ⁻⁶	27	2,0X10 ⁻⁶
13	[Mn(TMPyP)] ⁵⁺	0,2756	VyMnTMPyP C2	24 Horas	25	2,0x10 ⁻⁶	99	7,2X10 ⁻⁶
14	[Mn(TMPyP)] ⁵⁺	0,4766	VyMnTMPyP A1T	24 Horas	50	1,2 x10 ⁻⁵	28	7,1X10 ⁻⁶
15	[Mn(TMPyP)] ⁵⁺	0,4770	VyMnTMPyP A2T	24 Horas	50	1,2 x10 ⁻⁵	95	2,4X10 ⁻⁵
16	[Mn(TMPyP)] ⁵⁺	0,5250	VyMnTMPyP B1T	24 Horas	50	3,6x10 ⁻⁶	94	6,5X10 ⁻⁶
17	[Mn(TMPyP)] ⁵⁺	0,5252	VyMnTMPyP B2T	24 Horas	50	3,6x10 ⁻⁶	94	6,0X10 ⁻⁶
18	[Mn(TMPyP)] ⁵⁺	0,1935	VyMnTMPyP C1T	24 Horas	50	1,2 x10 ⁻⁵	100	6,1X10 ⁻⁵
19	[Mn(TMPyP)] ⁵⁺	0,1982	VyMnTMPyP C2T	24 Horas	50	1,2 x10 ⁻⁵	100	5,8X10 ⁻⁵
20	[Fe(TFPP)] ⁺	0,1935	VyFeTFPP 1	24 Horas	25	5,9x10 ⁻⁶	52	1,6X10 ⁻⁵
21	[Fe(TFPP)] ⁺	0,1968	VyFeTFPP 2	24 Horas	25	5,9x10 ⁻⁶	66	2,0X10 ⁻⁵
22	[Mn(TFPP)] ⁺ ^a	0,5144	VyMnTFPP A1	24 Horas	25	2,4x10 ⁻⁵	45	2,1X10 ⁻⁵
23	[Mn(TFPP)] ⁺	0,5176	VyMnTFPP A2	24 Horas	25	2,0x10 ⁻⁵	40	1,9X10 ⁻⁵
24	[Mn(TFPP)] ⁺	0,5619	VyMnTFPP B1	24 Horas	25	1,2 x10 ⁻⁵	46	1,0X10 ⁻⁵
25	[Mn(TFPP)] ⁺	0,5628	VyMnTFPP B2	24 Horas	25	1,2 x10 ⁻⁵	42	9,1X10 ⁻⁶
26	[Mn(TFPP)] ⁺	0,3265	VyMnTFPP C1	24 Horas	25	4,0x10 ⁻⁶	48	6,0X10 ⁻⁶
27	[Mn(TFPP)] ⁺	0,3182	VyMnTFPP C2	24 Horas	25	4,0x10 ⁻⁶	55	7,0X10 ⁻⁶
28	[Fe(TMAPP)] ⁵⁺	0,1951	VyFeTMAP 1	24 Horas	25	5,6x10 ⁻⁶	69	2,0X10 ⁻⁵
29	[Fe(TMAPP)] ⁵⁺	0,1985	VyFeTMAP 2	24 Horas	25	5,6x10 ⁻⁶	63	1,8X10 ⁻⁵
30	[Mn(TMAPP)] ⁵⁺	0,1905	VyMnTMAP 1	24 Horas	25	5,4x10 ⁻⁶	33	9,8x10 ⁻⁶
31	[Mn(TMAPP)] ⁵⁺	0,1885	VyMnTMAP 2	24 Horas	25	5,4x10 ⁻⁶	80	2,3x10 ⁻⁵

- a) As porfirinas de manganês (MnTMPyP⁴⁺ e MnTFPP) foram utilizadas em várias imobilizações com o objetivo de avaliar a influência da concentração das soluções iniciais no processo de imobilização, e portanto nem todas foram testadas como catalisadores neste trabalho.
- b) Amostras com índice 1 se referem a imobilização em placa e índice 2 imobilização em pó.
- c) Os termos A, B e C foram utilizados para diferenciar diferentes experimentos com uma mesma porfirina e o termo T se refere aos mesmo experimentos realizados a uma temperatura de 50 °C. d) 1 hora a 40 °C e 1 semana no refrigerador.

fato indica que provavelmente esta MP catiônica esteja fortemente ligada ao vidro pelo estabelecimento de interações eletrostáticas entre as cargas positivas do anel porfirínico e os grupos silanóis.

Também foi observado que para maior tempo de permanência do PVG na solução, em iguais condições de temperatura, maior quantidade de metaloporfirina foi imobilizada, pois houve um maior tempo para que a difusão dos metalomacrocíclicos ocorresse. Este fato também ficou evidente no estudo da imobilização da $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$ em vidro em pó ou em placa, conforme as reações 4 a 6, Tabela III. Observou-se que quando o tempo de imobilização passou de 2,5 horas para 5 dias de reação a porcentagem de imobilização aumentou, mesmo a zero grau. O fator temperatura também foi fundamental para elevar a porcentagem de imobilização da $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$ no vidro. Em experimento realizado a 40°C , foi observado 44% de imobilização de ferroporfirina no vidro pulverizado (Reação 6).

Observou-se uma baixa porcentagem de imobilização da $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$ em PVG em comparação às demais MP utilizadas. Isto pode estar relacionado com a ausência de cargas no anel porfirínico sendo esta uma porfirina neutra e a única carga residual presente na molécula é aquela referente ao metal que se apresenta no estado de oxidação (III) e o ligante porfirina (TPP) ser dianiônico. Desta maneira espera-se que a MP seja retida nos poros do PVG pelo estabelecimento de fracas interações van der Waals que são suficientes para permitir que a baixa porcentagem da ferroporfirina neutra não seja lixiviada dos poros. De fato, nenhum lixiviamento foi observado após a lavagem das placas com DCM, MeOH e acetona.

Porém, é importante ressaltar neste ponto que as amostras preparadas pela imobilização de $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ em PVG pulverizado foram facilmente lixiviadas após a lavagem dos sólidos com MeOH. Este lixiviamento é atribuído a um maior acesso do solvente aos poros do PVG

pulverizado devido à maior superfície exposta, facilitando o arraste do excesso de MP fracamente aderidas, fazendo com que uma pequena quantidade de MP permaneça no interior dos poros.

Baseados nos testes iniciais utilizando $[\text{Fe}(\text{TMPyP})]^{5+}$ e $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$ e visando se observar o comportamento de imobilizações em condições semelhantes, as metaloporfirinas, $[\text{Mn}(\text{TMPyP})]^{5+}$, $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$, $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$, $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$, $[\text{Fe}(\text{TMAPP})]^{5+}$ e $[\text{Mn}(\text{TMAPP})]^{5+}$ foram imobilizadas em placa e em pó de PVG em reações de 24 horas, em temperaturas de 25 ou 50 °C conforme a Tabela III, reações 7, e de 8 a 31.

Os resultados obtidos nos experimentos de imobilização das metaloporfirinas (Tabela III) foram agrupados relacionando-se algumas tendências que foram observadas.

4.5.1) Tendências de imobilização entre porfirinas de ferro e manganês

A comparação entre as imobilizações de porfirinas de manganês e ferro não revelou uma tendência de imobilização maior no que se refere ao tipo de metal coordenado no anel macrocíclico. Mesmo sob condições semelhantes de tempo de imobilização, temperatura, massa de PVG e concentração da solução de MP, o processo de imobilização parece não ser favorecido pelos íons de ferro ou manganês no centro da porfirina.

4.5.2) Influência da Temperatura

Observou-se que o aumento da temperatura favoreceu o processo de imobilização na placa (visto que em pó estes resultados são sempre superiores a 90%). Isto pôde ser observado pelo estudo da imobilização de $[\text{Mn}(\text{TMPyP})]^{5+}$ em placas de PVG a 25 °C (16% - reação 8) e a 50 °C (28% - reação 14).

4.5.3) Dependência da Concentração de MP em solução

Também foi possível observar uma tendência para maiores quantidades de metaloporfirinas imobilizadas quando soluções mais diluídas foram utilizadas no processo de imobilização, com massas semelhantes de suporte. Isto pode ser exemplificado nas reações de imobilização da $[\text{Mn}(\text{TMPyP})]^{5+}$ em placas de PVG (Reações 14 e 16). Esta questão pode ser explicada através da Lei de Fick que estabelece que a mobilidade das espécies em solução é inversamente proporcional à sua concentração ^[56].

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

Onde, J = fluxo, D= coeficiente de difusão, dc/dx é a variação da concentração molar da espécie.

4.5.4) Comparação entre Porfirinas Neutras e Catiônicas

No que se refere à existência ou não de cargas nos substituintes do anel macrocíclico, foi possível observar, pela comparação das metaloporfirinas $[\text{Mn}(\text{TMPyP})]^{5+}$ (carregada) e $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$ (neutra), que a imobilização de MP carregadas conduz a maiores porcentagens de imobilização. Este fato era esperado provavelmente devido à possibilidade de ocorrência de reações de troca iônica entre a MP carregada e os átomos de hidrogênio dos grupos silanóis da superfície dos poros do PVG, resultando em interações eletrostáticas fortes entre a MP e o vidro. (Reações de 9 a 19 e de 22 a 27)

4.5.5) PVG/MP e o Lixiviamento

Para algumas MP neutras imobilizadas, como por exemplo a $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$, foi possível observar que ocorreu remoção parcial ou total

(lixiviamento) quando os sólidos obtidos foram lavados com metanol, como é o caso da imobilização da $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ em pó. Quando a $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ foi imobilizada em placa (Reação 7) a lixiviação foi menor e só ocorreu quando a placa ficou por mais de uma hora imersa em metanol. Porém, esta remoção é muito pequena quando ACN e DCM são utilizados na lavagem dos materiais (tanto no pó como na placa). Para os demais compostos PVG/MP não foi observado lixiviamento significativo com os processos de lavagem. Finalmente, foi observado que a remoção de MP neutras, conduziu a baixas porcentagens de imobilização, como foi observado nas reações 4 e 5. Acredita-se que uma remoção efetiva e significativa das metaloporfirinas das placas poderia ocorrer se fossem efetuadas lavagens por tempo muito superiores a 1 hora, com cada um dos solventes empregados na lavagem das placas. Caso um maior tempo de lavagem fosse empregado, poderia facilitar a difusão do solvente pelos poros do PVG, arrastando as MP fracamente aderidas por interações de van der Waals para fora dos poros.

4.5.6) Comparação entre Metaloporfirinas Neutras (TPP) e (TFPP)

Foi possível observar menor porcentagem de imobilização das metaloporfirinas $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ ao PVG quando comparadas às outras metaloporfirinas neutras $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$ (reações de 4 ao 7 e de 20 a 27). Este fato pode ser explicado pela existência de flúor nos grupos substituintes da $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$. A presença de flúor pode estar contribuindo para a formação de interações mais fortes entre estas MP e os silanóis do PVG via ligações hidrogênio, fazendo com que estas fiquem um pouco mais fortemente ligada ao vidro se comparado a $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ que estão aderidas por simples interações de van der Waals do tipo dipolo-dipolo. Este fenômeno será novamente discutido mais adiante na seção 4.8 .

4.6) Espectroscopia UV-Vis

Foram realizadas análises por espectroscopia na região do UV-Vis das soluções de metaloporfirinas resultantes dos processos de imobilização, bem como dos sólidos de PVG/MP (placa e pó). Os espectros obtidos dos sólidos e das soluções iniciais de MP são mostrados nas Figuras de 16 a 23. Estes espectros confirmaram a imobilização das metaloporfirinas nos poros do PVG, pois apresentaram as bandas características das MP. As soluções resultantes do processo de imobilização apresentaram uma acentuada diminuição das bandas características dos macrocíclicos, indicando que estes foram imobilizados no vidro poroso.

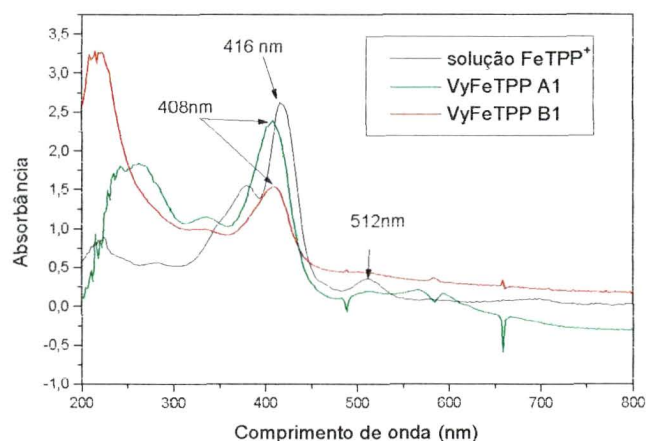


Figura 16 - Espectros UV-Vis da solução $\text{Fe}[(\text{TPP})]^+$ em DCM e dos sólidos PVG/MP, placas obtidas após imobilização.

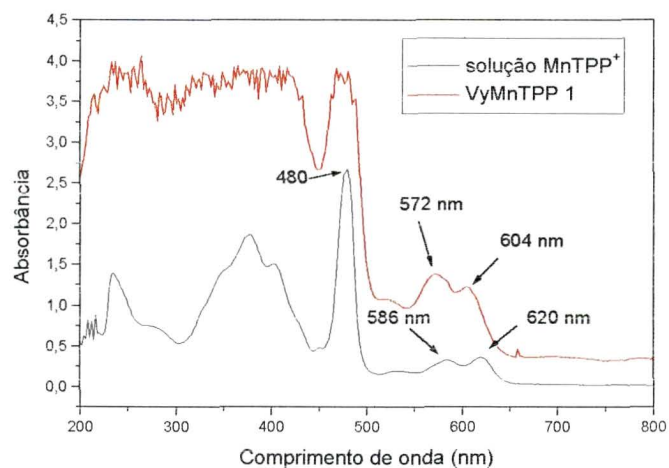


Figura 17 - Espectros UV-Vis da $[Mn(TPP)]^+$ em DCM e do sólido PVG/MP, placa obtida após imobilização.

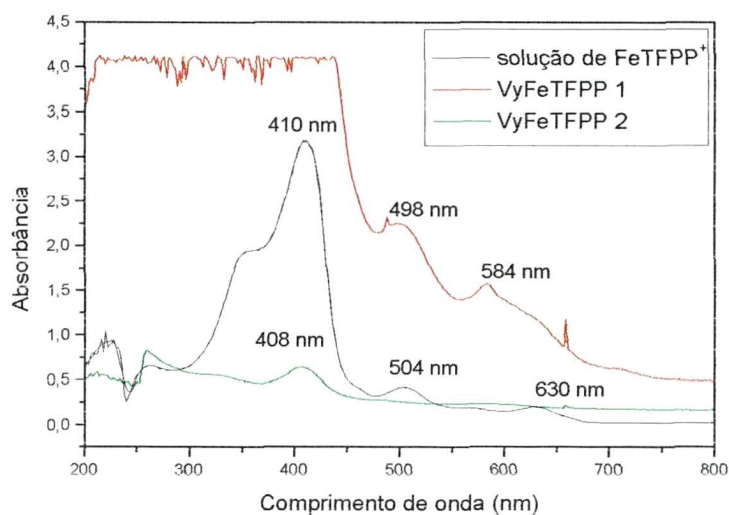


Figura 18 - Espectros UV-Vis da solução $[Fe(TFPP)]^+$ em DCM e dos sólidos PVG/MP (placa-1 e pó-2) obtidos após imobilização.

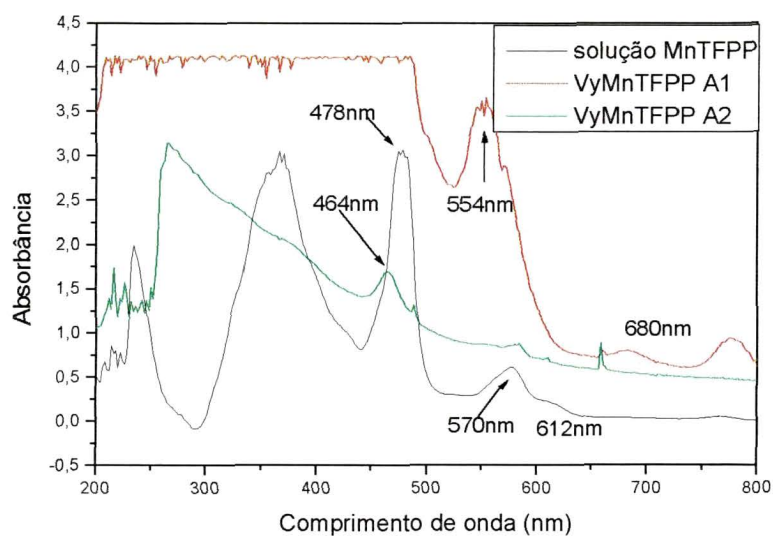


Figura 19 – Espectros UV-Vis da solução $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$ em DCM e dos sólidos PVG/MP (placa-1 e pó-2) obtidos após imobilização.

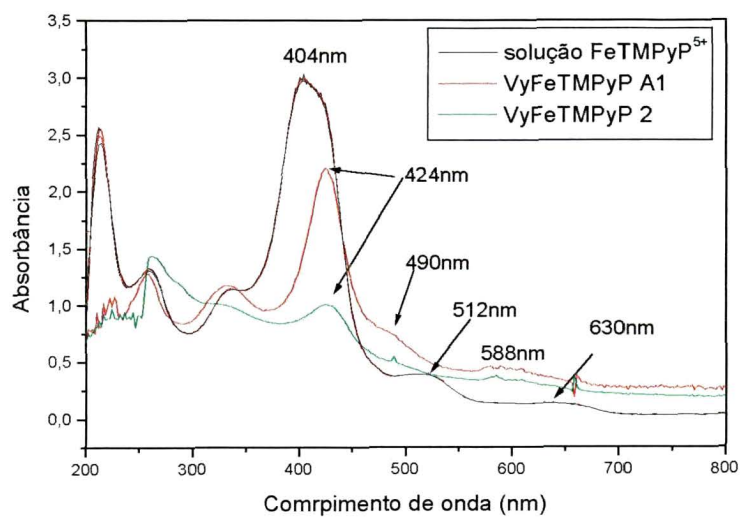


Figura 20 - Espectros UV-Vis da solução $[\text{Fe}(\text{TMPyP})]^{5+}$ em água e dos sólidos PVG/MP (placa-1 e pó-2) obtidos após imobilização.

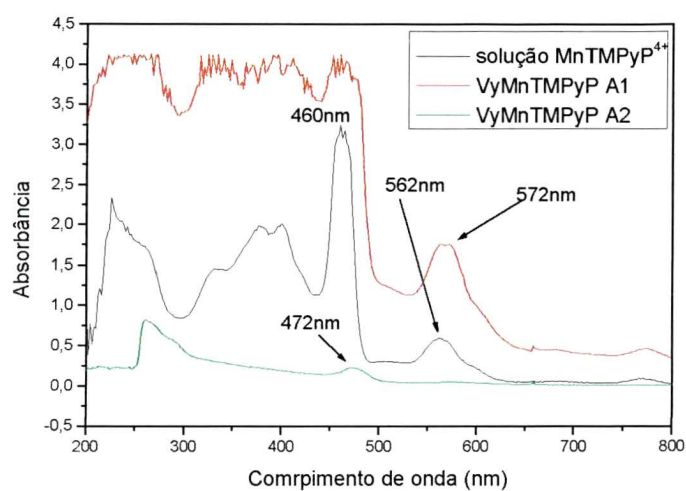


Figura 21 - Espectros UV-Vis da solução $[\text{Mn}(\text{TMPyP})]^{5+}$ em água e dos sólidos PVG/MP (placa-1 e pó-2) obtidos após imobilização.

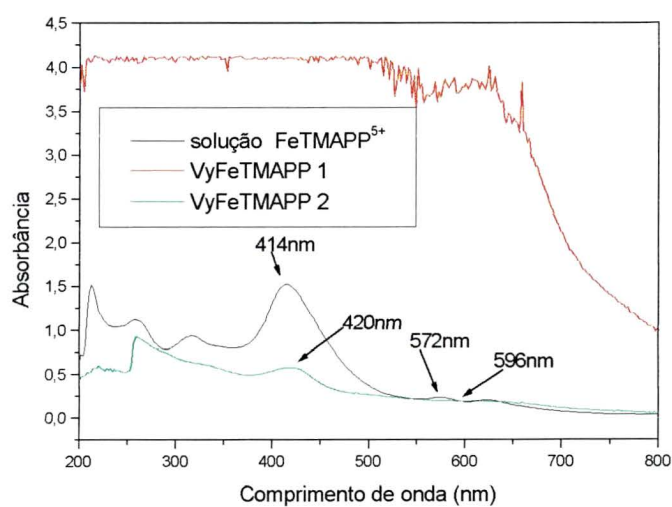


Figura 22 – Espectros UV-Vis da solução $[\text{Fe}(\text{TMAPP})]^{5+}$ em água e dos sólidos PVG/MP (placa-1 e pó-2) obtidos após imobilização.

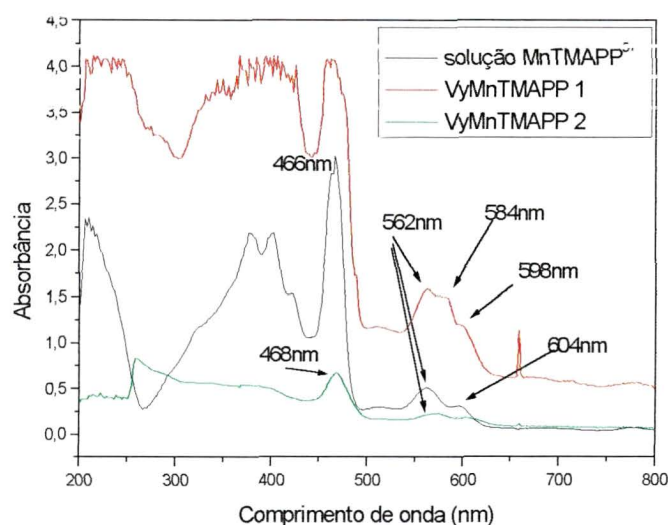


Figura 23 – Espectros UV-Vis da solução $[\text{Mn}(\text{TMAPP})]^{5+}$ em MeOH e dos sólidos PVG/MP (placa-1 e pó-2) obtidos após imobilização.

A análise dos espectros UV-Vis dos materiais obtidos (placa e pó), quando comparados aos espectros das respectivas metaloporfirinas em solução, mostrou que para as porfirinas neutras ($[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$, $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$, $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$), ocorre um deslocamento da banda Soret (a banda mais intensa na região de 400 a 450 nm) para menores comprimentos de onda (Figuras 16 a 19), e para as porfirinas catiônicas ($[\text{Fe}(\text{TMPyP})]^{5+}$, $[\text{Mn}(\text{TMPyP})]^{5+}$, $[\text{Fe}(\text{TMAPP})]^{5+}$ e $[\text{Mn}(\text{TMAPP})]^{5+}$) um deslocamento para maiores comprimentos de onda (Figuras 20 a 23). O deslocamento da banda Soret também é observado na literatura para ftalocianinas e metaloporfirinas imobilizadas em zeólitas^[32,58] e em argilas^[53].

Como já foi dito, espera-se que as MP neutras estejam fracamente aderidas ao suporte por interações de van der Waals e que os macrocíclicos carregados positivamente sejam imobilizados ao suporte por fortes interações eletrostáticas. O deslocamento das bandas para regiões de menor energia (maior comprimento de onda) é observado em sistemas com

metaloportirinas imobilizadas em suportes inorgânicos quando comparado ao espectro da solução da metaloportirinas^[32,53,58].

Balkus e colaboradores têm estudado metaloftalocianinas encapsuladas nos zeólitos NaX e NaY através da maceração destes compostos sólidos com nujol. Eles observaram que ocorre um deslocamento das bandas características das ftalocianinas para a região do vermelho (deslocamento batocrômico) quando estas estão encapsuladas^[58].

De maneira semelhante, o deslocamento observado neste trabalho da banda Soret para maiores comprimentos de onda nos espectros das portirinas carregadas pode ser justificado por possíveis distorções no anel porfirínico dentro dos poros do vidro, devido à presença das fortes interações eletrostáticas entre o macrocíclico catiônico e os grupos silanóis do vidro, que fazem com que o anel porfirínico busque se encaixar e se aproximar o máximo possível da superfície do poro. Tem sido reportado na literatura que a distorção da planaridade do anel macrocíclico leva a uma alteração nas energias dos orbitais moleculares envolvidos na transição eletrônica que origina a banda Soret, ocorrendo uma desestabilização dos orbitais ocupados de maior energia (HOMO), porém, a energia dos orbitais moleculares desocupados de menor energia (LUMO) não é afetada, resultando num decréscimo do “GAP” de energia HOMO-LUMO responsável pelo deslocamento da banda Soret para a região do vermelho^[42] (Figura 24).

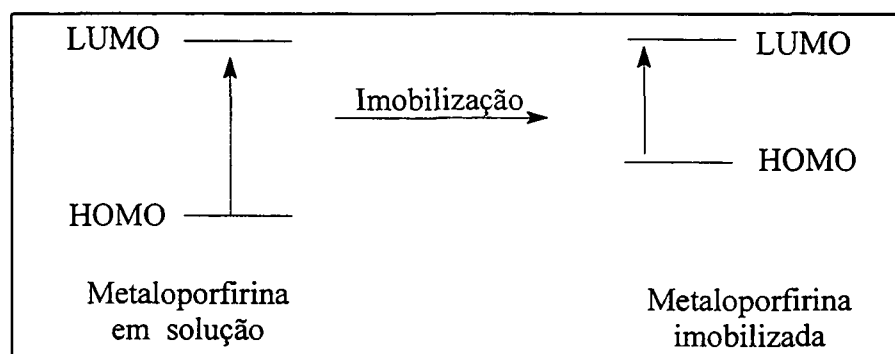


Figura 24 – Representação dos orbitais moleculares (HOMO e LUMO) de metaloportirinas em solução e imobilizadas.

Além disso, a maior aproximação das porfirinas carregadas à superfície do vidro pode causar uma rotação dos substituintes *meso* do anel porfirínico, fazendo com que surja uma maior conjugação entre os elétrons do anel porfirínico e os dos substituintes *meso*, deslocando também as bandas das MP para regiões de menor energia^[53,58].

Tem sido proposto na literatura que a posição do λ máximo da Soret é sensível ao caráter eletro-doador e eletro-retirante dos substituintes presentes na periferia do anel macrocíclico^[42,59-60].

Pasternak et al.^[61] observaram uma rotação dos grupos *N*-metilpiridil da orientação perpendicular ao plano da porfirina. Esta rotação saindo da perpendicularidade para uma outra conformação foi acompanhada por um deslocamento da banda Soret para o vermelho de cerca de 21 nm. Além disso, Thomas e Kuykendall^[62] observaram que quando a porfirina $[H_2(TMPyP)]^{4+}$ foi imobilizada em filmes preparados a partir de argilas, ocorreu uma rotação significativa dos grupos *N*-metilpiridil de sua orientação normalmente perpendicular ao anel. Propôs ainda que uma orientação dos substituintes metilpiridil mais paralelos ao plano do anel ($\alpha < 90^\circ$) pode aumentar a conjugação π entre o anel porfirínico e os substituintes e portanto torna mais efetivo o caráter retirador de elétrons que a carga positiva exerce sobre o anel, provocando um grande deslocamento para o vermelho. No caso de extrema distorção, ângulos de 60 e até 40° podem ser esperados.

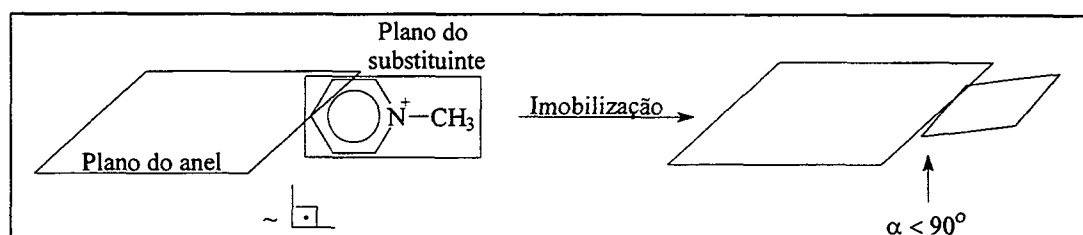


Figura 25 – Representação das possíveis rotações dos grupos substituintes nas posições *meso* do anel porfirínico.

Adler e colaboradores^[59] ainda propuseram que, aparentemente, uma significativa interação por ressonância eletrônica existe entre os grupos fenil substituintes perpendiculares e o centro eletrônico da porfirina. Parece razoável supor que a interação eletrônica poderia aumentar consideravelmente se uma orientação menos perpendicular dos substituintes fosse possível, o que causaria uma maior conjugação entre o anel porfirínico e os substituintes *N*-metilpiridil. Esta possibilidade poderia ser esperada com a maior aproximação das porfirinas carregadas da superfície do vidro, visando obter maior interação eletrostática com o PVG.

No caso das porfirinas neutras de ferro e manganês (TPP e TFPP), não se espera fortes interações entre o suporte e as MP como observado para o caso das porfirinas catiônicas como discutido previamente. No entanto, interações de van der Waals entre a nuvem π do anel porfirínico e os hidrogênios ácidos presentes nos grupos silanóis podem estabilizar o complexo no interior dos poros do PVG. Entretanto, foi observado na Tabela III, que em geral ocorre maiores imobilizações de $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$ em relação ao análogos metálicos $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ conforme mostra as reações 4, 5 e 7 e de 20 a 27, como citado anteriormente. Tal fato pode ser justificado pela possibilidade de interação extra do tipo ligação hidrogênio entre os átomos de flúor dos substituintes do anel porfirínico na TFPP e os grupos $-\text{OH}$ dos silanóis da superfície dos poros do PVG. As porfirinas neutras, dentro dos poros do vidro, possivelmente devem apresentar maior rigidez estrutural se comparado ao seu comportamento em solução. Tal rigidez pode se originar nas interações de van der Waals bem como nas ligações hidrogênio. É esperado que nesta situação uma menor mobilidade dos grupos fenil substituintes da periferia do anel seja preservada. Sendo assim, uma menor conjugação da nuvem eletrônica π é esperada, deslocando as bandas de absorção para maiores energias (deslocamento hipsocrômico). Shelnutt e colaboradores^[63] observaram deslocamentos da banda Soret para maiores energias (10-15 nm)

quando porfirinas de cobre e níquel formaram agregados do tipo π . Além disso, o alargamento desta banda também pode ocorrer. Deslocamentos da banda Soret para menores comprimentos de onda também são observadas em porfirinas metaladas com íons Paládio ou Platina, que favorecem uma maior planaridade da molécula, que possibilita maior sobreposição dos orbitais d_{xz} e d_{yz} destes metais e o orbital vazio π^* (LUMO) da porfirina. Esta sobreposição provoca um aumento de energia deste orbital e como consequência ocorre um deslocamento hipsocrômico dos máximos de absorção^[64].

Outra possível justificativa para o deslocamento hipsocrômico da banda Soret das porfirinas neutras é a dimerização dos anéis porfirínicos. Um deslocamento da banda Soret de 398 para 382 nm foi observado quando cobre uroporfirina sofre dimerização^[65]. De fato, muitos exemplos reportados relatam o deslocamento da banda Soret para o azul quando processos de dimerização estão envolvidos. Dímeros do tipo μ -oxo são estruturas possíveis quando porfirinas *meso* substituídas não apresentam grupos volumosos (o que não ocorre com a $[\text{Fe}(\text{TMP})]^+$, uma porfirina que apresenta grupos 2,4,6-trimetilfenila nas posições *meso* do anel) que possam impedir a aproximação de dois planos de anéis porfirínicos para a formação do dímero. As porfirinas TPP e TFPP não apresentam grupos substituintes consideravelmente volumosos e a dimerização é possível para estes complexos (Figura 26).

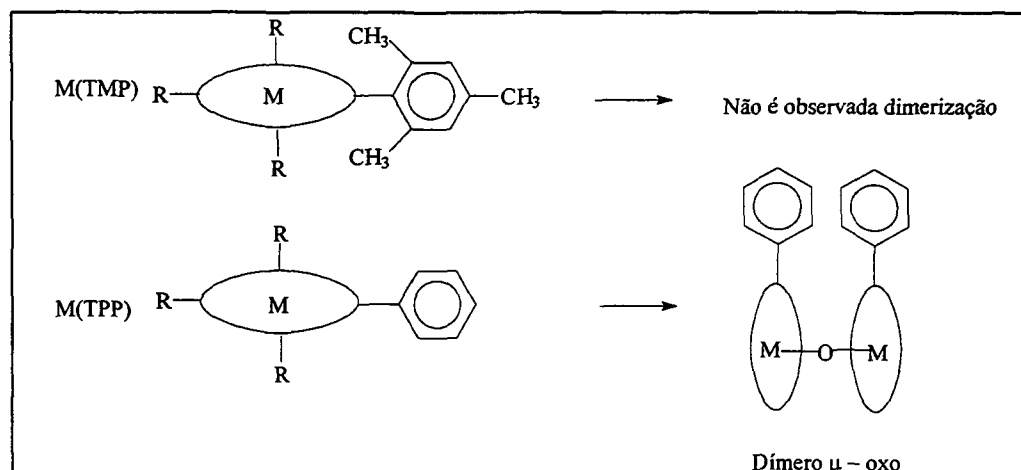


Figura 26 – Ilustração do processo de dimerização.

Um dos métodos citados na literatura para obtenção de metaloporfirinas diméricas é a hidrólise do complexo pela adição de base, ou mesmo a presença de pequena quantidade de água é suficiente para hidrolisar algumas ferroporfirinas ^[66]. Outra característica observada em MP diméricas é o conjunto peculiar de bandas na região do visível composta por uma banda na região do visível centrada na região de 570-580 nm e outra banda na região de 605-610nm ^[67]. Tal característica parece estar presente na Figura 17 (572 nm, com um ombro a 604 nm) para a VyMnTPP e também na Figura 18 (584 nm, ombro a 610 nm) para a VyFeTFPP 1. No entanto, a dificuldade em se observar esta região no espectro dos sólidos analisados não permitiu conclusões definitivas a este respeito.

4.7) Infravermelho por Reflectância Difusa (IV-RD)

As interações formadas entre as MP e o PVG nos materiais obtidos podem, a princípio, ser estudadas por espectroscopia de IV. Entretanto, os espectros de IV em modo transmitância destas amostras não forneceram informações adicionais, uma vez que tais espectros são fortemente dominados pelo padrão espectral do vidro puro. Desta forma, foram coletados espectros de IV em modo refletância difusa (IV-RD), que possibilitou inferir importantes considerações a respeito das interações das porfirinas com a superfície interna dos poros do PVG [68-69].

Os espectros de IV-RD obtidos para os materiais preparados a partir da imobilização das metaloporfirinas em PVG estão ilustrados nas Figuras de 27 à 32. Os valores referentes a banda do estiramento dos grupos silanóis livres para cada uma das amostras são apresentados na Tabela IV.

Tabela IV – Bandas de estiramento OH livre para os PVG/MP.

Amostra	Posição da banda – Estiramento Si-OH (cm ⁻¹)
PVG	3745
VyFeTPP A1	3741
VyMnTPP 1	3746
VyFeTFPP 2	3735
VyMnTFPP A2	3731
VyFeTMPyP 1	-
VyMnTMPyP A2	-
VyFeTMAPP 2	-
VyMnTMAPP 2	-

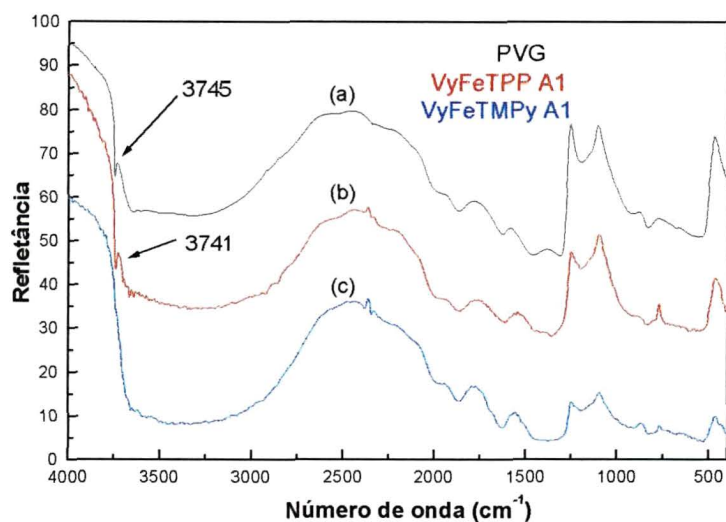


Figura 27 – Espectros de IV-RD do PVG, e das amostras VyFeTPP A1 e VyFeTMPyP A1.

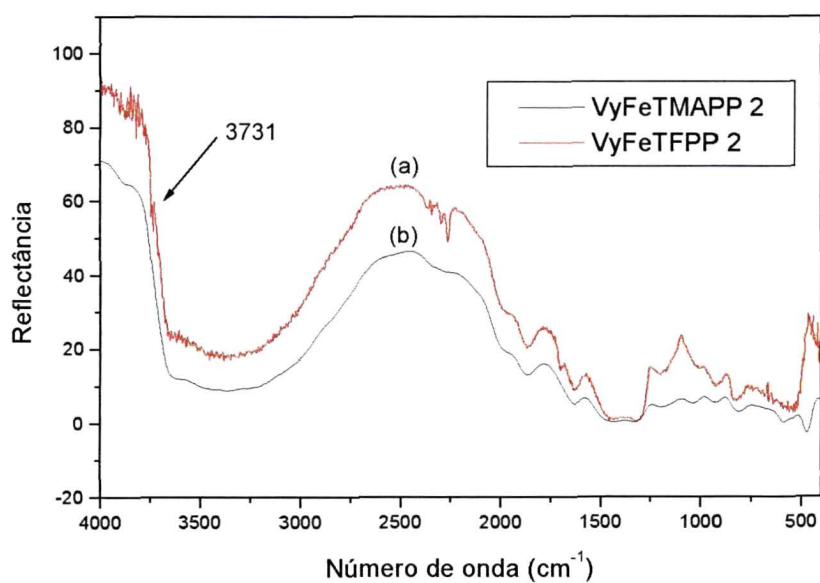


Figura 28 – Espectro de IV-RD das amostras VyFeTMAPP 2 e VyFeTFPP 2.

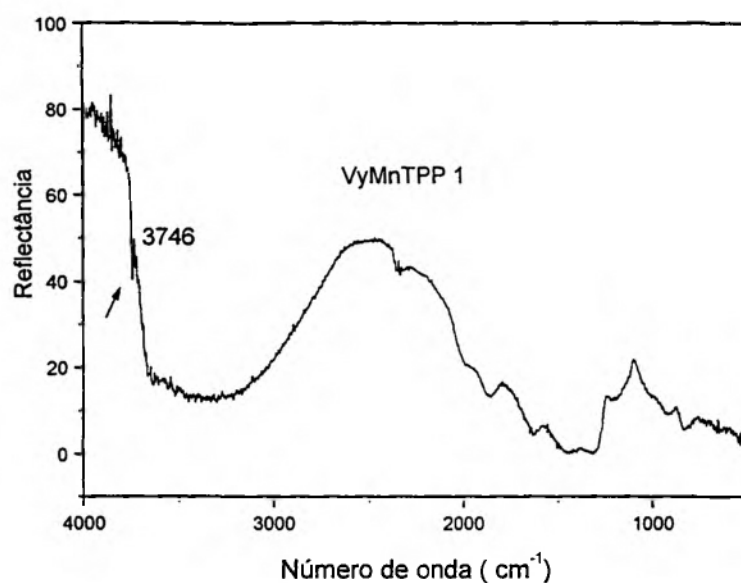


Figura 29 – Espectro de IV-RD da $[Mn(TPP)]^+$ imobilizada em placa de PVG (VyMnTPP 1).

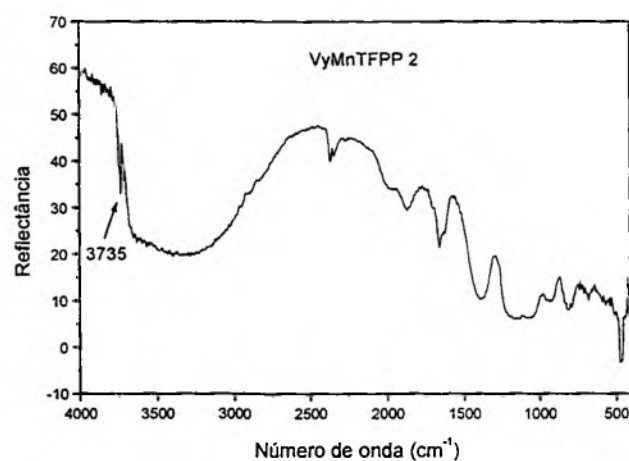


Figura 30 - Espectro de IV-RD da $[Mn(TFPP)]^+$ imobilizada em placa de PVG (VyMnTFPP 2).

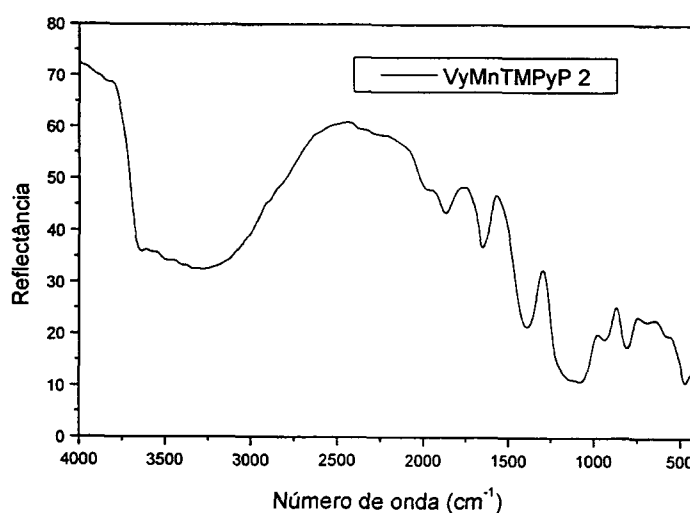


Figura 31 – Espectro de IV-RD da $[Mn(TMPyP)]^{5+}$ imobilizada em placa de PVG (VyMnTMPyP 2).

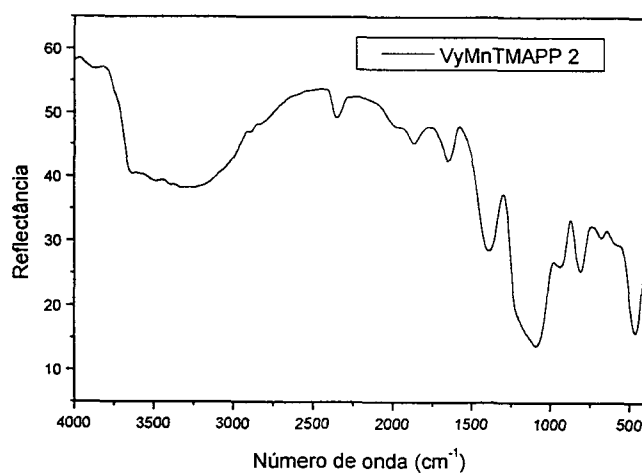


Figura 32 – Espectro de IV-RD da $[Mn(TMAPP)]^{5+}$ imobilizada em placa de PVG (VyMnTMAPP 2).

Apesar dos espectros obtidos em modo IV-RD apresentarem-se bastante distorcidos na região de número de onda abaixo de 2000 cm^{-1} , a análise da região acima de 2000 cm^{-1} destes espectros possibilitou a obtenção de importantes informações relacionadas às possíveis interações existentes entre a superfície dos poros do PVG e as MP imobilizadas. O espectro de IV-RD do PVG apresenta bandas em 3745 e 3650 cm^{-1} , atribuídas ao estiramento de hidroxilas livres (dos silanóis Si-OH) e associadas a hidroxilas vizinhas respectivamente^[37,70-71].

Após a imobilização das MP, modificações significativas são observadas no espectro de IV do PVG nesta região espectral. De maneira geral, para MP catiônicas, a banda em 3745 cm^{-1} desaparece no processo de imobilização (Figuras 27-c, 28-b, 31 e 32), efeito que não é observado para as MP neutras. O desaparecimento da banda relacionada ao estiramento O-H de grupos silanóis livres após a imobilização das MP carregadas, indica que o processo de imobilização ocorreu *via* reações de troca iônica, onde as MP carregadas substituíram os prótons de tais grupos silanóis, ficando neutralizadas pelos grupamentos Si-O⁻ da superfície dos poros. Tal processo é conhecido para impregnação de espécies catiônicas em PVG, e já foi descrito para um grande número de sistemas^[72-73].

A incorporação de espécies neutras, por outro lado, ocorre somente via processo de difusão, e espera-se que a interação destas espécies com a superfície dos poros do PVG se dê através de forças de van der Waals, sendo portanto, menos efetiva que as interações eletrostáticas presentes no sistema PVG/MP carregada.

Apesar da não-ocorrência da troca iônica na incorporação das MP neutras, algumas modificações no perfil dos espectros de IV do PVG incorporado com estas espécies puderam ser observadas (Tabela IV). A banda relativa ao estiramento O-H livre ocorre, no PVG, em 3745 cm^{-1} . Nota-se que para a MP [Fe(TFPP)]⁺ esta banda deslocou-se para 3735 cm^{-1} ,

e na MP $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$ para 3731 cm^{-1} . De acordo com Novak et al^[74], deslocamentos de bandas de estiramento O-H para regiões de maior energia do espectro indicam um fortalecimento de ligações hidrogênio do sistema. Os dados observados para os espectros obtidos neste trabalho são consistentes com esta teoria, uma vez que o maior deslocamento observado (cerca de 14 cm^{-1}) refere-se ao PVG incorporado com as MP contendo átomos de flúor presentes no substituinte do anel, o que significa que, de acordo com o esperado, tais MP interagem via ligação hidrogênio com a superfície do PVG. Este resultado está em concordância com a maior porcentagem de imobilização observada para as MP de TFPP em relação a TPP.

Como comentário final, cabe uma observação a respeito das cargas das MP. Porfirinas neutras ($\text{H}_2(\text{TPP})$ e $\text{H}_2(\text{TFPP})$) metaladas com Ferro (III) e Manganês (III) possuem uma carga localizada sobre o centro metálico do macrocíclico (ex. $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$). Sendo assim estas metaloporfirinas não deveriam ser consideradas neutras. No entanto, quando comparadas às porfirinas catiônicas ($[\text{H}_2(\text{TMPyP})]^{4+}$ e $[\text{H}_2(\text{TMAPP})]^{4+}$), cujas cargas encontram-se na periferia da molécula, esta carga localizada sobre o centro metálico tem proporções muito menores no que se refere a capacidade de troca de íons com os grupos silanóis Si-OH. Desta maneira, as metaloporfirinas $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$, $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ foram tratadas como metaloporfirinas neutras neste trabalho, visto que a acessibilidade da carga localizada sobre o centro metálico, para a ocorrência de reações de troca iônica, por exemplo, é muito menor se comparado as porfirinas catiônicas.

4.8) Ressonância Paramagnética Eletrônica

As análises das amostras pulverizadas de ferroporfirinas (VyFeTPP e VyFeTMPyP) por ressonância paramagnética eletrônica indicaram a

existência de dois sítios de Fe (III): ferro (III) spin alto com simetria axial (com sinal de RPE de $g = 6,0$) e Fe (III) spin alto com distorção rômbrica, com sinal de RPE de $g = 4,3$ (Figura 33). Como já foi discutido para as análises de UV-Vis, a aproximação dos planos porfirínicos da superfície dos poros do vidro tanto para melhorar a interação de cargas, no caso de porfirinas carregadas, quanto para tornar mais efetivas as interações de van der Waals no caso das porfirinas neutras, poderia conduzir a sítios com alta distorção da simetria axial resultando no sinal em $g = 4,3$.

A análise de RPE da amostra VyFeTFPP não apresentou sinais de Ferro (III) em seu espectro (Figura 34). Tal fato pode indicar que a ferro(III)porfirina sofreu dimerização durante o processo de imobilização enquanto ainda estava em solução, ou mesmo no interior dos poros do vidro, onde existe a presença de água aderida sobre a superfície dos poros, auxiliando a formação de pontes μ -oxo. O acoplamento antiferromagnético entre os centros de Fe(III) produz uma espécie RPE silenciosa. Como discutido anteriormente na seção 4.7, o espectro UV-Vis dos sólidos contendo ferroporfirinas neutras apresentou um deslocamento hipsocrômico da banda Soret, o que pode confirmar o processo de dimerização da $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$. No entanto, foi observado sinais de ferro (III) spin alto para a $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$ imobilizada. Porém, este fato não descarta a possibilidade de que a $\text{Fe}(\text{TPP})^+$ não esteja parcialmente dimerizada no interior dos poros do PVG.

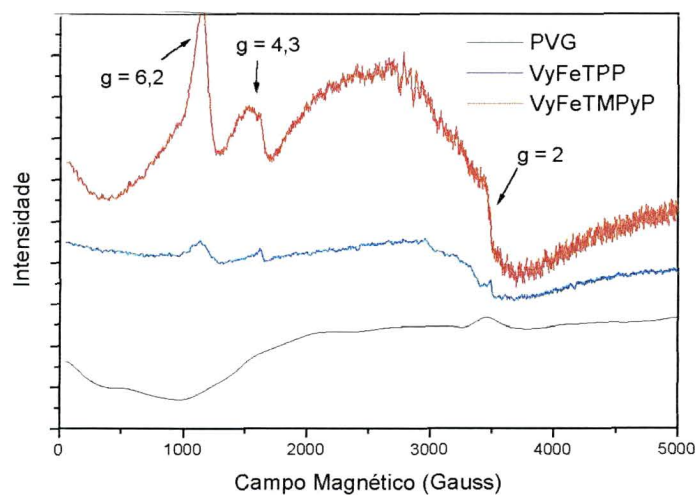


Figura 33 - Espectros de RPE do PVG, do VyFeTPP 1 e do VyFeTMPyP 1 (placas pulverizadas) a temperatura ambiente.

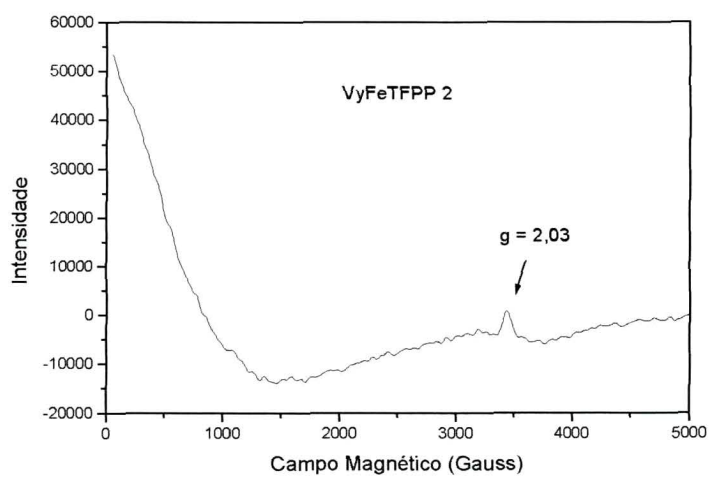


Figura 34 – Espectro RPE do VyFeTFPP 2 a temperatura ambiente (pó).

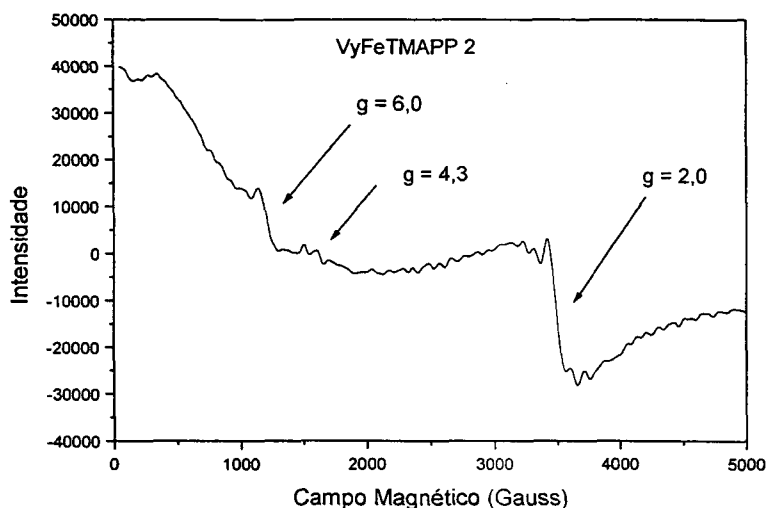


Figura 35 – Espectro de RPE do VyFeTMAPP 2, temperatura ambiente (pó).

O espectro de RPE do composto VyFeTMAPP 2 (Figura 35) apresentou sinais de g similares aos valores obtidos nos espectros de RPE da amostra VyFeTMPyP (Figura 33), indicando a existência de sítios de ferro axiais ($g = 6,0$) e rômnicos ($g = 4,3$) também nesta amostra. O sinal em $g = 2,0$ pôde ser observado também na amostra de PVG pulverizado. Este sinal possivelmente provem da própria cavidade do equipamento, visto que o PVG não apresenta em sua composição espécies paramagnéticas, sendo assim um material RPE silencioso.

4.9) Controle do estado de Oxidação das Porfirinas de Manganês através das técnicas de RPE e UV-Vis.

Uma análise mais detalhada do comportamento das porfirinas de manganês em PVG foi efetuada, visto que os espectros de RPE das PVG/MP de manganês no decorrer do trabalho apresentaram uma alteração nos seus perfis em função do tempo de imobilização no vidro.

Os espectros das soluções $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$, $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$ em DCM e $[\text{Mn}(\text{TMAPP})]^{5+}$ em MeOH ilustrados para os processos de imobilização são apresentados na Figura 36 (a) e (b) e Figura 37 (b) respectivamente. Como pode ser observado nas Figuras, os espectros de RPE destas MP são silenciosas à técnica de RPE, indicando que o centro metálico destes macrocíclicos se apresentam no estado de oxidação (III).

A espécie manganês (III) se apresenta silenciosa ao RPE pois para que haja transição, e a correspondente absorção de energia detectada pelo espectrômetro é necessário que a população de elétrons desemparelhados no estado fundamental seja maior que no estado excitado, e devido ao tempo de relaxação dos spins ser muito alto nesta espécie não é possível observar sinais no espectro de RPE, mesmo sendo esta uma espécie paramagnética^[3].

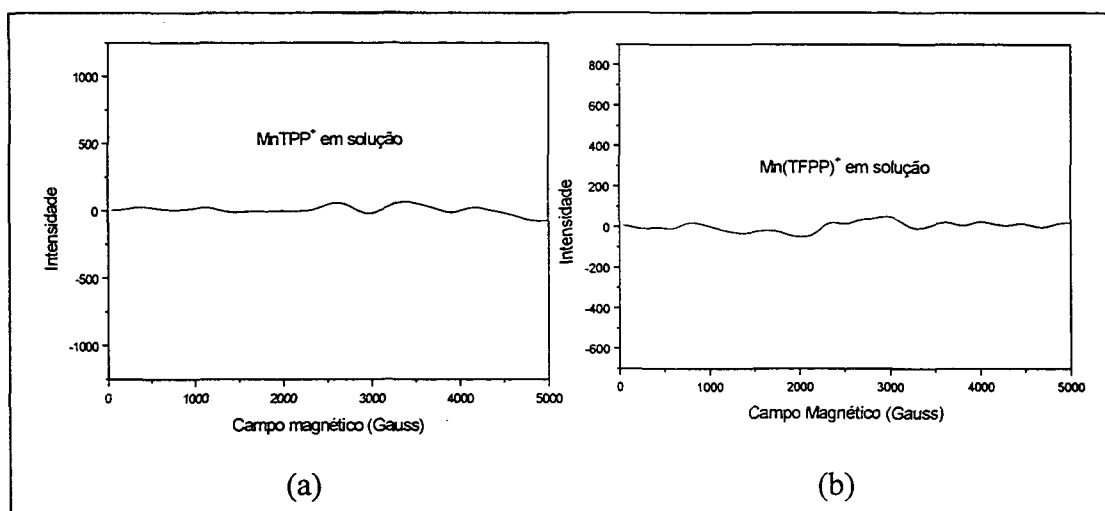


Figura 36 – Espectros de RPE da metaloporfirinas $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$ em DCM a 77 K.

A análise da solução da MP de manganês catiônica $[\text{Mn}(\text{TMPyP})]^{5+}$ em MeOH apresentou um sinal em $g = 2,02$ característico de manganês no estado de oxidação (II) (Figura 37a), com um desdobramento do sinal em seis linhas devido ao acoplamento do spin eletrônico deste íon com o spin nuclear do manganês ($I=5/2$). As características observadas nesta figura levaram a concluir que a solução de MP utilizada na análise provavelmente

estava contaminada por íons de manganês (II) provenientes do excesso de sal de MnCl_2 empregado no processo de metalação desta porfirina. Metaloporfirinas catiônicas são muito difíceis de serem purificadas visto que os solventes polares utilizados nos processos cromatográficos de purificação tais como o MeOH, sempre arrastam uma pequena quantidade do sal que foi utilizado em excesso nos processos de metalação. Tal excesso de sal em geral fica retido no topo da coluna cromatográfica quando a porfirina é neutra e a eluição ocorre com solventes apolares tais como o DCM. De fato, não foi observado nenhum sinal referente a tal contaminação nas porfirinas neutras utilizadas neste trabalho (TPP e TFPP).

A possibilidade de que esta MP estivesse metalada com manganês (II) foi descartada pois o espectro de RPE não apresentou o perfil esperado para manganês(II)porfirina. Kadish e colaboradores^[75] descreveram o perfil do espectro de RPE para metaloporfirinas contendo manganês (II). O perfil deste espectro apresenta um sinal em $g \approx 6$ e outro sinal em $g \approx 2$ (136 K). Cada um destes sinais pode ainda sofrer o desdobramento em seis linhas resultando num espectro de 12 linhas. As linhas hiperfinas foram atribuídas a uma distorção rômica do campo ligante axial ao redor do íon manganês. Esta distorção puxa o manganês (II) para fora do plano do macrocíclico.

Hill e Smegal^[76] foram além disso e puderam observar que a temperaturas mais baixas (8-10 K) ocorre o aparecimento de um sinal em $g \approx 7$. Como nenhum destes sinais foi observado para as manganêsporfirinas catiônicas, exclui-se a possibilidade de existirem porfirinas metaladas com manganês (II).

Além da evidência observada no espectro de RPE do composto $[\text{Mn}(\text{TMPyP})]^{5+}$ indicar a presença de manganês(III)porfirina, outro fato que colabora para esta conclusão é o espectro de UV-Vis observado para esta metaloporfirina que, como já foi discutido nas seções 4.6 e 4.8, é típico de manganês(III)porfirina.

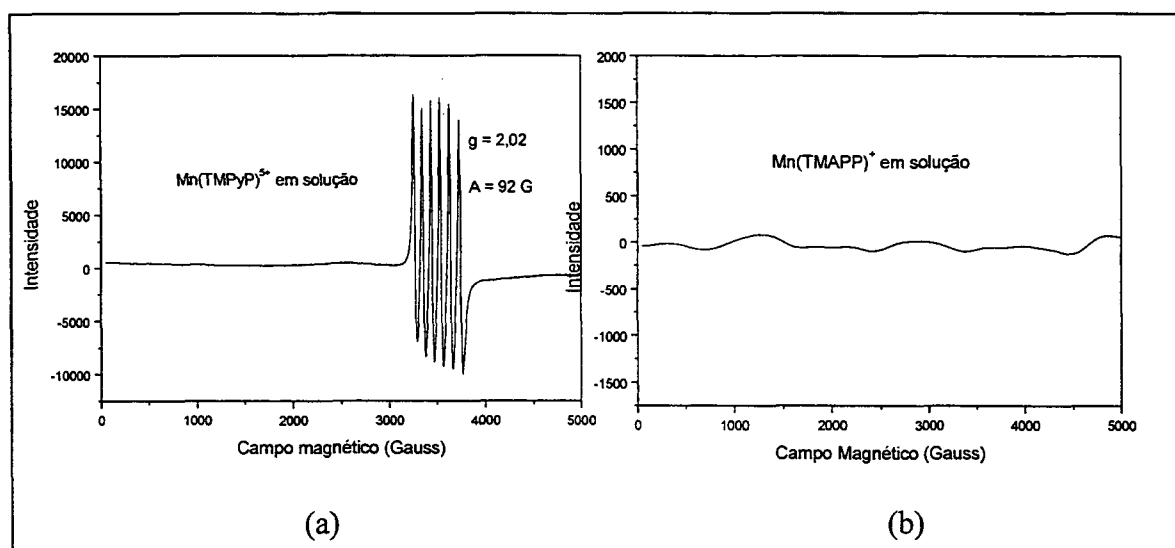


Figura 37 – Espectros de RPE das soluções de (a) $\text{Mn}(\text{TMPyP})^{5+}$ e (b) $\text{Mn}(\text{TMAPP})^{5+}$ em MeOH a 77 K.

Buscando nas informações obtidas pelas técnicas de RPE e UV-Vis é razoável supor que todas as quatro manganêsporfirinas utilizadas neste trabalho apresentavam seu centro metálico no estado de oxidação (III). Neste ponto do trabalho cabe ser reforçado que todas as ferroporfirinas utilizadas também foram analisadas por RPE e seus espectros apresentaram sinais referente a ferro (III) spin alto em simetria axial, porém seus espectros não foram apresentados aqui.

Além disso, toda a literatura consultada sobre $\text{Mn}(\text{Por})$ relata que porfirinas metaladas com sais de $\text{Mn}(\text{II})$ rapidamente são convertidas a $\text{Mn}(\text{III})$ na presença de oxigênio do ar e que apenas em condições redutoras enérgicas se consegue estabilizar soluções de manganês(II)porfirinas^[51,93].

Após análise detalhada das soluções de Mn(Por) por UV-Vis e RPE, foram realizadas as análises de RPE para os sólidos obtidos após os processos de imobilização das porfirinas de manganês em PVG. Foi possível observar no espectro da VyMnTPP 1 (Figura 38 (a)) o aparecimento de sinais pouco intensos (ruídos) na região de $g = 2,0$ (Campo ≈ 3500 Gauss) que a princípio não puderam ser atribuídos. Esta amostra, VyMnTPP 1, foi analisada por RPE poucas horas após a imobilização da $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ no PVG. Baseado na observação de sinais em $g \approx 4$ e $g \approx 2$ surgiu a hipótese de que pudesse estar ocorrendo algum fenômeno que promovesse a oxidação do manganês (III) para manganês (IV) dentro dos poros do PVG. Tal hipótese foi levantada visto que foi observado em nosso laboratório que compostos tetraazaanulenos de Mn(III) sofrem oxi-redução dentro do poro do vidro, levando à destruição do metalocomplexo [77].

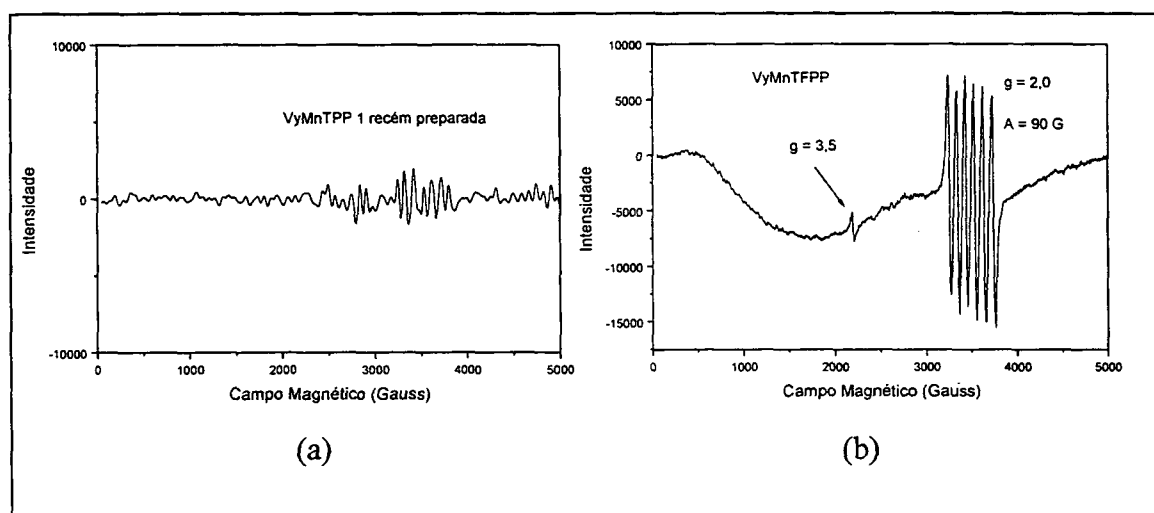


Figura 38 – Espectros de RPE da VyMnTPP 1 e VyMnTFPP A2 a 77 K.

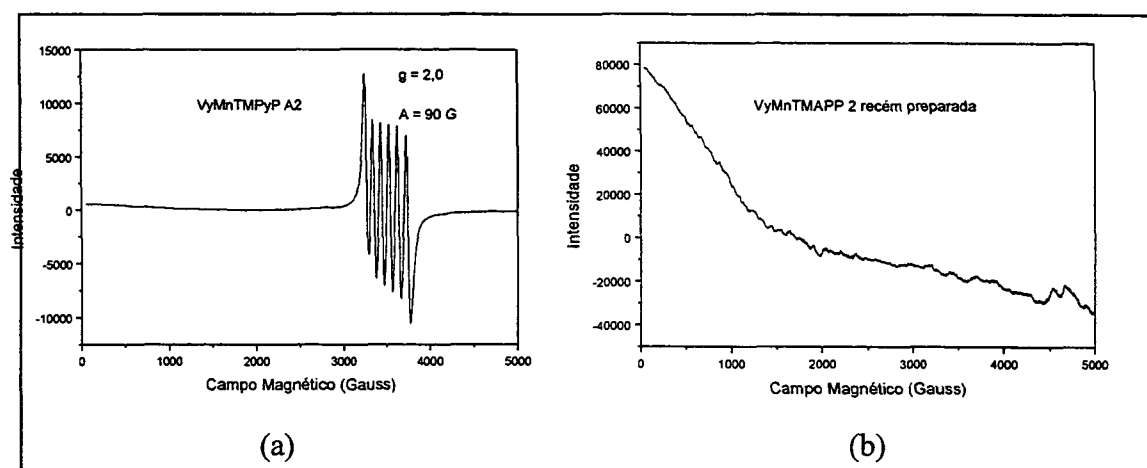


Figura 39 – Espectro de RPE da VyMnTMPyP A2 e VyMnTMAPP 2.

O espectro de RPE da amostra VyMnTMAPP 2 recém preparada (1 hora) se apresentou RPE silenciosa, indicando que não ocorreram alterações no estado de oxidação do metal no centro do anel porfirínico com o processo de imobilização, até o momento da realização da análise.

Como foi mencionado anteriormente, o espectro de RPE da solução metanólica da $[\text{Mn}(\text{TMPyP})]^{5+}$ apresentou um sinal em $g = 2,0$ desdobrado em 6 linhas referente a contaminação com íons manganês (II). O mesmo perfil foi observado para o sólido obtido da imobilização desta MP (Figura 39(a)). Devido a este fato, a comparação entre os espectros da $\text{Mn}(\text{TMPyP})^{5+}$ em solução e imobilizada em PVG foram dificultadas, pois a presença do sinal referente a manganês (II) dificultou visualizar possíveis mudanças no espectro da metaloporfirina imobilizada que pudessem ser atribuídos a formação de manganês(IV)porfirina.

O perfil encontrado neste espectro é semelhante aos espectros de porfirinas de manganês com o estado de oxidação (IV) descritos na literatura. Hill e Smegal ^[76] realizaram estudos onde $\text{Mn}^{(\text{IV})}\text{TPP}^{2+}$ foi reduzida a $\text{Mn}^{(\text{II})}\text{TPP}$ eletroquimicamente com o acompanhamento por RPE. O perfil do espectro de RPE para espécies contendo o manganês (IV) revela

a presença de um sinal em $g \approx 2$ desdobrado em seis linhas (como no espectro do manganês (II)) e um sinal em $g \approx 4$ (que não aparece no espectro de Mn(II)porfirinas). Também observaram que a espécie relativa a manganês (IV) apresentava uma coloração marrom e que esta passava a verde escuro quando o centro metálico era reduzido a manganês (II).

A fim de melhor entender se um processo de oxidação de Mn(III) a Mn(IV) poderia estar ocorrendo dentro dos poros do PVG, foram efetuadas novas imobilizações com a $\text{Mn}(\text{TMPyP})^{5+}$ e com a $\text{Mn}(\text{TFPP})^+$ em PVG para a realização de um acompanhamento sistemático pelas técnicas de UV-Vis e RPE pelo do tempo de vida das novas amostras. Também foi realizada uma nova análise da VyMnTMAPP 2 (Figura 39b) após um período de aproximadamente seis meses após o processo de imobilização em PVG. Os espectros de UV-Vis e RPE referentes a este estudo são apresentados nas Figuras 40, 41 e 42.

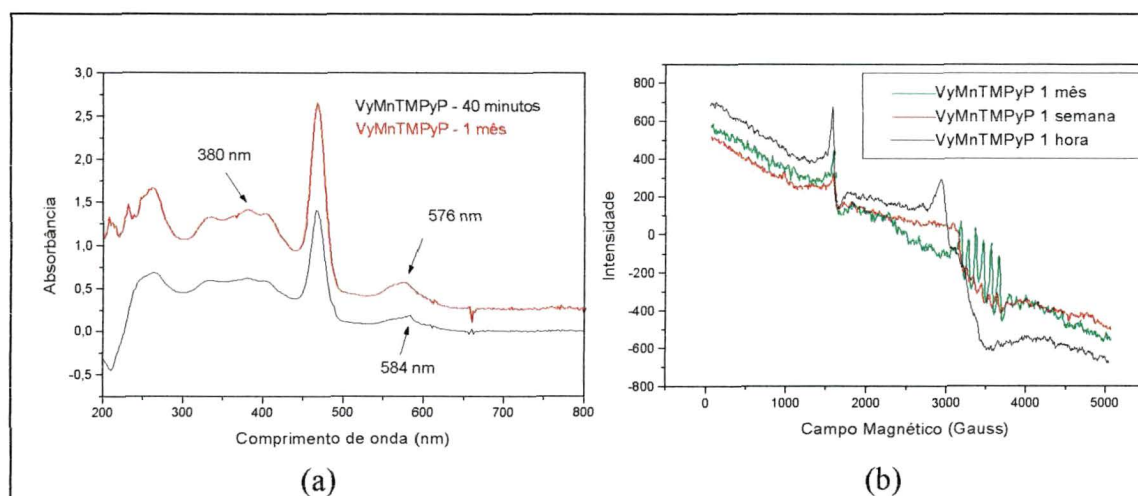


Figura 40 – Espectros (a) UV-Vis e (b) RPE em função do tempo (temperatura ambiente) da amostra $[\text{Mn}^{(\text{III})}(\text{TMPyP})]^{5+}$ após imobilização em PVG.

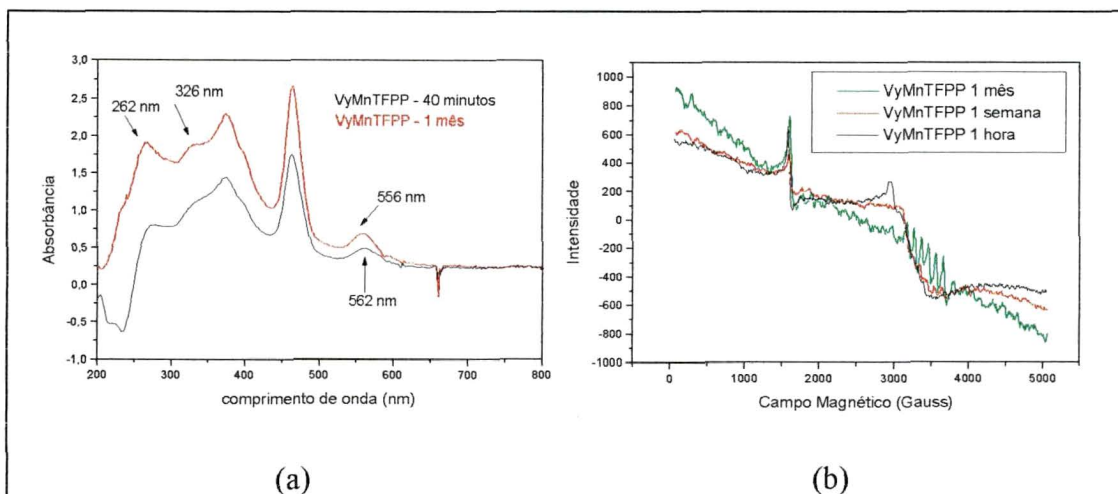


Figura 41 - Espectros (a) UV-Vis e (b) RPE em função do tempo (temperatura ambiente) do estudo da oxidação da $[\text{Mn}^{(\text{III})}(\text{TFPP})]^+$ imobilizada em PVG.

O acompanhamento da oxidação de manganês(III)porfirinas no PVG em função do tempo de vida da amostra foi realizado durante o período de um mês. Os espectros de UV-Vis, tanto para o sólido contendo a $[\text{Mn}^{(\text{III})}(\text{TMPyP})]^{5+}$ quanto para o sólido contendo $\text{Mn}^{(\text{III})}\text{TFPP}^+$ apresentaram uma intensificação nas bandas na faixa de 300 a 400 nm. Tem sido reportado que durante o processo de oxidação de manganêsporfirinas, tais como a $\text{Mn}^{(\text{III})}(\text{TMP})$, ocorre uma intensificação das bandas abaixo de 420 nm com a formação da espécie $\text{Mn}^{(\text{IV})}$ e simultaneamente a diminuição da intensidade da banda Soret referente ao desaparecimento da espécie $\text{Mn}^{(\text{III})}$ [78]. Este fenômeno foi observado em ambos os experimentos, mesmo que em pequena intensidade. Outro indicativo importante de que está ocorrendo um processo de oxidação das MP de manganês dentro dos poros do vidro é a observação de que as placas de PVG/MP mudaram lentamente sua coloração inicial esverdeada (característica para $\text{Mn}^{(\text{III})}$) para uma coloração marrom ($\text{Mn}^{(\text{IV})}$) [76].

Os resultados de RPE obtidos mostraram que ocorre realmente um processo de oxidação dentro dos poros do PVG, como pode ser acompanhado pela Figuras 40(b) e 41(b). As linhas em preto mostram que já após 1 hora de imobilização observa-se o aparecimento de sinais nas regiões

de $g = 2$ e $g = 4$ que vão se intensificando até observação do claro perfil do espectro de RPE atribuído a Mn(IV) como relatado por Hill e Smegal^[76] (Figura 40b e 41b, linha verde) .

O mesmo sinal de RPE foi observado no espectro da VyMnTMAPP 2 após um período superior a seis meses a contar do processo de imobilização da $[\text{Mn(TMAPP)}]^{5+}$ em PVG (Figura 42), embora com uma baixa resolução devido ao fato de que estes sinais são geralmente de baixa intensidade e também a baixas concentrações da MP imobilizadas, ou seja, baixa concentração de manganês(IV)porfirina.

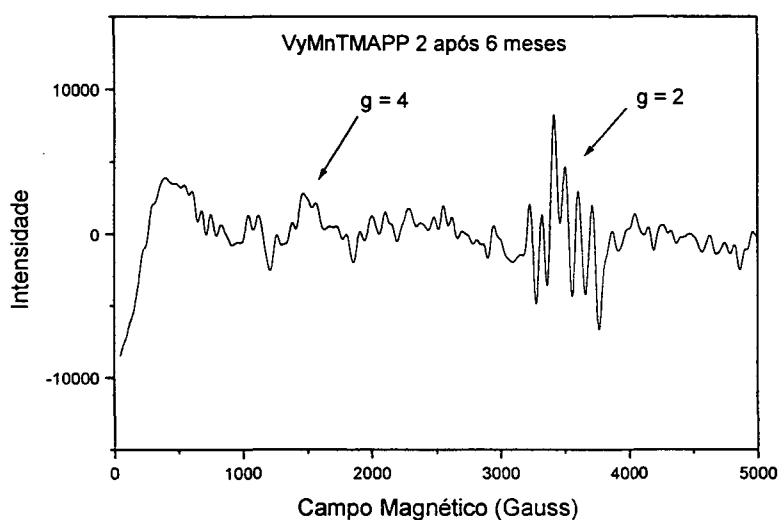


Figura 42 – Espectro de RPE da VyMnTMAPP 2 após seis meses.

Todas as MP de manganês imobilizadas em PVG sofreram a oxidação de Mn(III) para Mn(IV) . Uma possível explicação para este processo de oxidação seria o fato de que as MP de manganês podem se coordenar aos grupos OH dos silanóis na superfície dos poros do vidro. Tem sido descrito na literatura que porfirinas de Mn(III) quando coordenadas por ligantes como CH_3O^- com forte caráter π doadores converteu $[\text{Mn}^{(\text{III})}(\text{TPP})]^+$ para $\text{Mn}^{(\text{IV})}(\text{TPP})(\text{OCH}_3)_2$ ^[93,94]. Uma espécie Mn(IV) também foi observada por

Barolo e colaboradores^[95] a partir da reação de Mn(II)(TPP) e O_2 em solvente aprótico.

É razoável supor que as MP estão inseridas nos poros do PVG que contém uma grande quantidade de grupos silanóis que podem criar um ambiente adequado para a promoção de $\text{Mn}^{(\text{III})}$ a $\text{Mn}^{(\text{IV})}$. Porfirinas de $\text{Mn}^{(\text{IV})}$ são estáveis e relatadas na literatura, onde as estruturas de raio X mostram porfirinas de manganês (IV) contendo 2 ligantes axiais tais como $(-\text{OCH}_3)^{[96]}$ e outros tetraaza similares a metaloporfirinas como é o caso dos anéis corole^[97].

4.10) Estudos Catalíticos

Reações de Oxidação do Cicloexeno

Inicialmente foram feitas reações de oxidação catalisadas pelo sistema VyFeTMPyP Al com o objetivo de definir as melhores condições de reação para os estudos catalíticos das metaloporfirinas imobilizadas.

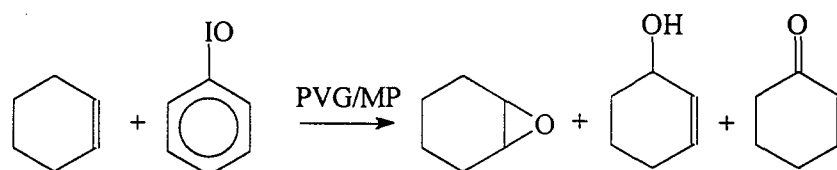


Figura 43 – Reações de oxidação do cicloexeno por PhIO catalisada por PVG/MP.

Os resultados obtidos utilizando como doador de oxigênio o PhIO, mostraram que sempre ao término das reações o rendimento total dos produtos era superior a 100% (Tabela V).

Tabela V – Oxidação de cicloexeno por PhIO catalisada por VyFeTMPyP Al [$1,7 \times 10^{-6}$ mol/g]

Solvente	$N_{\text{por}}/n_{\text{PhIO}}^1$	% Epóxido	% Cicloexenol	% Cicloexenona	% PhI
DCM	1:120	18	280	220	77
DCM	1:85	17	200	220	65
DCM	1:20	122	2147	2237	79

1 – $N_{\text{por}}/n_{\text{PhIO}}$ = razão do número de mol de MP pelo número de mol de PhIO.

2 – A porcentagem dos produtos obtidos baseiam-se na massa de PhIO utilizada.

A reação de autooxidação de olefinas é em geral um processo não seletivo que leva à formação de vários subprodutos oxigenados como álcoois e cetonas. No entanto, na presença de catalisadores, como as metaloporfirinas, ocorre a formação preferencial do epóxido com alto rendimento e seletividade. A importância de se obter o epóxido pode ser exemplificada no seu uso como intermediários versáteis em síntese orgânica^[79].

Epóxidos podem ser convertidos a álcoois saturados, aldeídos, cetonas, etc. No mecanismo clássico de epoxidação proposto por Traylor e colaboradores^[80] uma espécie metal-oxo de alta valência é obtida pela reação do doador de oxigênio PhIO com a MP. Tal espécie reage com o substrato formando o chamado “Cation radical-metal(IV)O” (“Cage”) (Figura 44). A partir do colapso desta espécie o carbocátion resultante sofre uma reação intramolecular levando ao epóxido esperado. Caso ocorra o escape da espécie radicalar cicloexenila (formada via mecanismos de simples transferência e perda de elétrons), sua oxidação pela espécie de alta valência levaria a formação da cetona alílica correspondente (Figura 44)^[81].

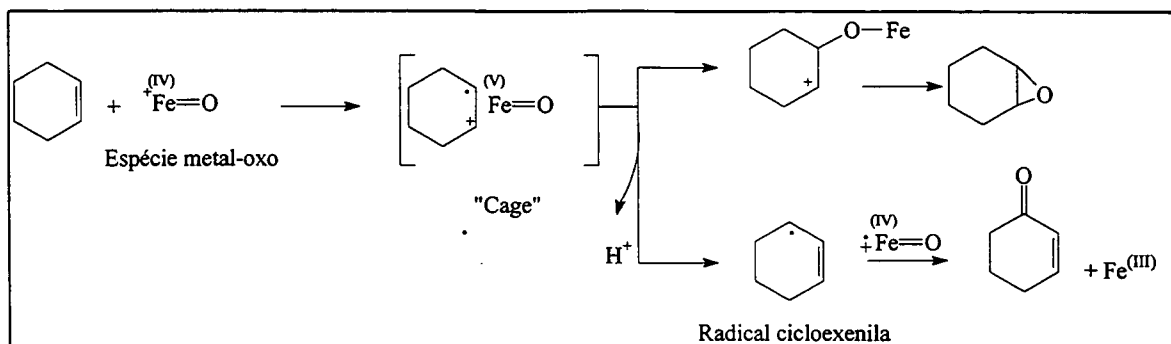


Figura 44 – Mecanismo de Traylor para justificar a epoxidação de cicloexeno catalisada por metaloporfirinas ^[81].

A abstração direta do hidrogênio produzindo o radical cicloexenila também levaria a formação do álcool alílico (Figura 45) ^[81].

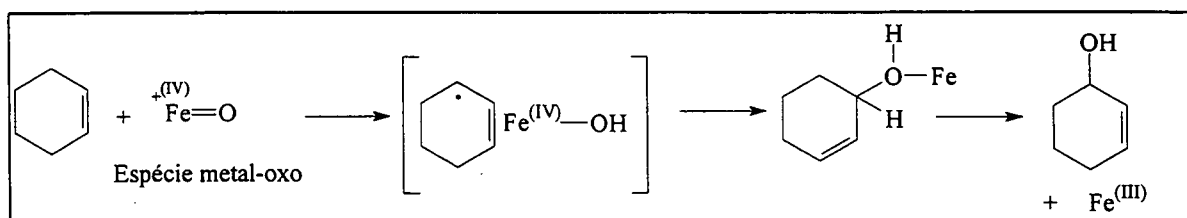


Figura 45 – Mecanismo de oxidação de cicloexeno para a produção de álcool alílico ^[81].

Tem sido observado na literatura que freqüentemente a oxidação de cicloexeno por MP é acompanhada pela formação dos produtos alílicos, álcool e cetona, além do epóxido. Lindsay-Smith e Cooke^[82] relataram que a distribuição dos produtos da oxidação do cicloexeno por iodosobenzênio varia conforme a presença ou não de oxigênio no meio reacional. Em ausência de oxigênio observaram preferencialmente o epóxido. No entanto, na presença de O_2 foi observado preferencialmente a cetona com rendimento superior a 100 %. Lindsay atribuiu este resultado a ocorrência de autooxidação radicalar simultânea ou subsequente a oxidação via espécie ativa metal-oxo (Figura 46).

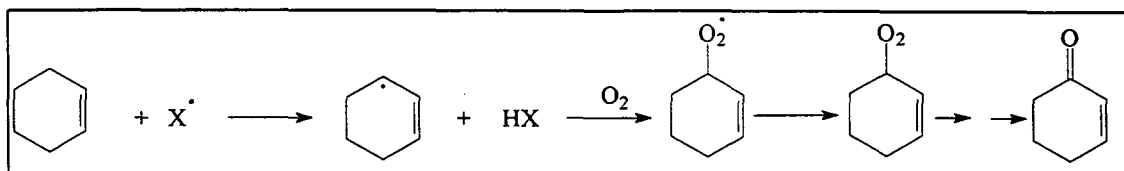


Figura 46 – Mecanismo de autooxidação radicalar envolvendo O_2 .

O processo seria iniciado pela abstração de átomos de hidrogênio alílico do cicloexeno causada por uma espécie radicalar X^\bullet (presente no substrato, solvente, ou mesmo a própria espécie porfirínica de alta valência) gerando a espécie radicalar cicloexenila que na presença de oxigênio levaria a formação de cetona. Tal proposta enfatiza a importância do controle de oxigênio nas reações de oxidação de cicloexeno.

Os poros do PVG onde se localiza o catalisador MP que, a partir da reação com o PhIO, dará origem a espécie catalítica ativa metal-oxo, é capaz de reter grande quantidade de oxigênio molecular. As tentativas de eliminá-lo do meio catalítico através de processos de evacuação e realização de reações em atmosfera inerte, não conduziram a resultados satisfatórios e sempre foi observado grande quantidade de produtos alílicos.

Embora tenha sido possível monitorar o consumo do PhIO pela formação de PhI, e indiretamente monitorar a formação da espécie catalítica ativa, visto que quando PhIO é utilizado na formação desta espécie resulta na formação de uma molécula de PhI, este fato e os resultados da Tabela V não possibilitaram uma clara idéia dos resultados da reação quanto a eficiência e seletividade, principalmente porque além de oxidação do substrato, a espécie catalítica ativa também pode ser envolvida na oxidação de solvente, da metaloporfirina e do próprio iodosobenzeno levando a formação da espécie iodoxibenzeno ($PhIO_2$)^[83]. Diante da impossibilidade de eliminação efetiva de O_2 dos catalisadores utilizados, não foi possível

dar procedimento a investigação da oxidação de cicloexeno catalisada pelo sistema PVG/MP. Sendo assim foi investigado a atividade catalítica destes compostos frente ao substrato cicloexano.

Reações de Oxidação do Cicloexano

A oxidação do cicloexano e outros alcanos por MP é um processo muito estudado, pois com este catalisador preferencialmente se obtém o álcool (cicloexanol), um composto industrialmente importante visto ser precursor para a síntese de um dos reagentes necessários para a fabricação do Nylon, o ácido adípico^[97].

Groves e colaboradores^[20] foram os primeiros a utilizar o sistema $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+/\text{PhIO}$ na oxidação de cicloexano, obtendo 8 % do álcool sem subsequente oxidação a cetona. Desde então, muitos sistemas metaloporfirínicos em solução e suportados têm sido utilizados visando obter melhores rendimentos de álcool e com alta seletividade (Figura 47).

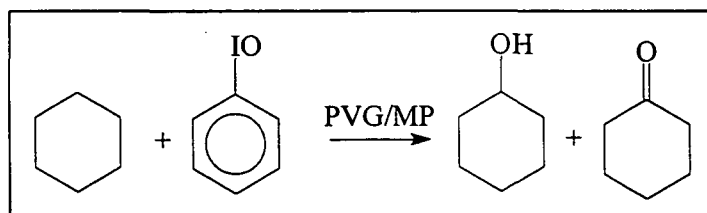


Figura 47 – Reação de oxidação do cicloexano e seus produtos.

A imobilização de MP tem se mostrado uma boa estratégia para este fim visto que pode evitar efeitos indesejáveis tais como a destruição do catalisador ou mesmo sua dimerização. Tais processos podem diminuir o efeito catalítico visto que podem impedir a formação da espécie catalítica ativa quando a MP reage com o iodosobenzeno.

Catálise com $[Fe(TPP)]^+$ e $[Mn(TPP)]^+$ imobilizadas em PVG

Neste trabalho reações de oxidação de cicloexano por PhIO catalisada por metaloporfirinas imobilizadas em PVG foram investigadas. Inicialmente foram realizados testes catalíticos com as MP imobilizadas VyFeTPP B1 e VyMnTPP 1 na tentativa de definir as melhores condições de reação no que se refere a relação de quantidade de matéria de catalisador e doador de oxigênio PhIO (n_{por}/n_{PhIO}) e solvente. Foi utilizado como padrão o tempo de reação uma hora, e a quantidade de matéria de substrato na faixa de 5000 vezes o excesso em relação a quantidade de matéria de MP. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela VI.

Tabela VI – Testes catalíticos de oxidação de cicloexano por PhIO utilizando VyFeTPP B1 [$4,1 \times 10^{-7}$ mol/g] e VyMnTPP1 [$5,7 \times 10^{-7}$ mol/g]

Catalisador	Solvente	n_{por}/n_{PhIO}^b	Álcool %	Cetona %	PhI %	Relação Col/Cona
VyFeTPP B1	ACN	1:50	16	6	-	2
VyFeTPP B1	DCM	1:50	20	9	-	2
VyMnTPP 1	DCM	1:10	26	7	44	4
VyMnTPP 1	DCM	1:40	13	<1	24	13
VyMnTPP 1	ACN	1:10	36	9	64	4
VyMnTPP 1	ACN	1:40	14	1	23	14
VyMnTPP 1	Mix 1:1 ^a	1:10	40	10	-	4
VyMnTPP 1	Mix 1:1	1:40	12	<1	23	12

a) Mix 1:1 = Mistura de solventes ACN e DCM 1:1 (V/V) e b) n_{por}/n_{PhIO} = relação da quantidade de matéria de catalisador metaloporfirina e oxidante iodosobenzeno utilizada em cada reação e c) relação Col/Cona = seletividade do álcool em relação à cetona.

Poucos foram os resultados obtidos com os compostos VyFeTPP B1 e VyMnTPP 1 e ao término da otimização não havia uma quantidade suficiente destes catalisadores para que fosse investigada sua real eficiência e seletividade.

Os resultados apresentados na Tabela VI mostraram que tanto a VyFeTPP B1 quanto VyMnTPP 1 apresentaram atividade catalítica. Observou-se que para quaisquer condições utilizadas bem como o tipo de MP (de ferro ou manganês empregadas nas reações), a produção de álcool se mostrou sempre maior que a produção de cetona, mostrando seletividade para o álcool, comportamento semelhante ao observado para o sistema biológico P-450, que é capaz de promover a hidroxilação de hidrocarbonetos através de uma espécie Fe-oxo de alta valência sem no entanto oxidar, subsequente, o álcool formado durante a reação a cetona ^[4]. Os resultados mostraram também que a eficiência catalítica tende a diminuir com o aumento do doador de oxigênio PhIO concordando com o que tem sido reportado na literatura ^[1,84]. As metaloporfirinas do tipo TPP são um bom exemplo de porfirinas de primeira geração que são facilmente destruídas durante a reação de catálise, e o aumento da quantidade de doador de oxigênio contribui para este fato.

As reações realizadas em mistura DCM:ACN 1:1 apresentaram um melhor rendimento com seletividade para a produção do cicloexanol. Isto pode ser justificado pelo fato de se utilizar um solvente apolar (DCM) em um sistema onde as MP, do tipo TPP, são também apolares, tornando mais fácil a aproximação do solvente que carrega o substrato até o centro ativo da MP, auxiliado pela ACN (polar) onde o doador de oxigênio PhIO parece ser mais solúvel, tornando assim, mais fácil a aproximação do PhIO ao centro metálico da MP para formar a espécie cataliticamente ativa.

Groves e colaboradores observaram que em catálise homogênea utilizando a $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$, cicloexano é convertido a 8% de álcool^[20]. Em condições otimizadas Idemori e Souza observaram a conversão de até 20% de álcool quando $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ e $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$ foram utilizadas para a oxidação de cicloexano por PhIO^[98]. Quando imobilizada em sílica gel modificada com o grupo propril imidazol o rendimento de álcool observado foi de 18 %^[85]. Estes resultados obtidos com sílica enfatizam o fato do suporte da

porfirina interferir diretamente nos rendimentos de catálise. Estes resultados podem estar relacionados com a mudança de conformação do anel do macrocíclico ou ainda ao fato de que a MP pode estar coordenada aos grupos OH da superfície da sílica. A eficiência cai tanto para as MP $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ quando estas são imobilizadas em sílica gel pois os grupos OH produzem um efeito de doação π que induz a diminuição da eficiência catalítica^[86].

Estudo da atividade catalítica (catálise homogênea) com a $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ em DCM utilizando PhIO como doador de oxigênio (1:20) levou a 9% da formação do cicloexanol^[85]. A imobilização desta MP em sílica gel modificada com propril imidazol levou a 41 % na formação do álcool e imobilizada em sílica gel a 32 %. Em geral, maiores rendimentos são obtidos na presença do imidazol pois este atua como co-catalisador^[18,85].

Comparando os resultados obtidos com os catalisadores VyFeTPP B1 e VyMnTPP 1 com os resultados reportados na literatura, observamos rendimentos compatíveis com aqueles obtidos quando estas MP foram imobilizadas em sílica gel, indicando fatores semelhantes do suporte PVG se comparado ao suporte sílica gel. Neste trabalho não foram realizados testes utilizando co-catalisadores como por exemplo o imidazol.

Catálise com $\text{Fe}(\text{TMPyP})^{5+}$ e $\text{Mn}(\text{TMPyP})^{5+}$ imobilizadas em PVG

Foram realizadas reações de oxidação de cicloexano utilizando os catalisadores VyFeTMPyP 2 e VyMnTMPyP A2 e os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas VII e VIII.

Tabela VII – Reações de oxidação de cicloexano por PhIO utilizando os compostos VyFeTMPyP 2 como catalisador [1×10^{-5} mol/g]

Solvente	$n_{\text{por}}/n_{\text{PhIO}}$ ^b	Álcool %	Cetona %	Relação Col/Cona	PhI %	TO
ACN	1:40	27	3	9	87	12
ACN	1:60	15	2	7,5	49	13
DCM	1:85	7,5	1	7,5	30	6,5
Mix 1:1(vol)	1:40	22	3	7	85	10
Mix 1:1(vol)	1:70	15	2	7	51	11

TO = Turnover (relação entre quantidade de matéria de produto total pela quantidade de matéria de catalisador)

Tabela VIII – Reações de oxidação de cicloexano por PhIO utilizando VyMnTMPyP A2 como catalisador [$2,1 \times 10^{-5}$ mol/g]

Solvente	$n_{\text{por}}/n_{\text{PhIO}}$ ^b	Álcool %	Cetona %	Relação Col/Cona	PhI %
DCM	1:10	15	2	7,5	65
DCM	1:50	4,5	0,5	9	75
ACN	1:10	14	3	5	77
ACN	1:50	6	1	6	61
Mix 1:1(vol)	1:10	9	3	3	53
Mix 1:1(vol)	1:50	1	0,6	2	80-100

Os resultados apresentados nas Tabelas VII e VIII indicam algumas tendências quanto a atividade catalítica dos compostos de Fe e Mn e as condições de reação utilizadas:

- O composto VyFeTMPyP 2 de maneira geral apresenta melhor rendimento catalítico para a conversão ao álcool se comparado ao composto VyMnTMPyP A2.
- Ambos os catalisadores mostram uma diminuição no rendimento do álcool quando maiores relações de PhIO são utilizados, embora

- a $[\text{Fe}(\text{TMPyP})]^{5+}$ pareça ser mais resistente a maiores quantidade de oxidante que a $[\text{Mn}(\text{TMPyP})]^{5+}$.
- c) Diferentemente da $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ a mistura de solventes não parece favorecer nenhum dos catalisadores utilizados aqui. Este fato pode estar relacionado a alta polaridade da porfirina TMPyP e em condições otimizadas a catálise em ACN apresentou os melhores resultados para a VyFeTMPyP 2.
- d) Ambos os catalisadores apresentaram alta e semelhante seletividade para o produto álcool em relação ao produto cetona apresentando portanto atividade modelo do sistema biológico P-450.

Os resultados obtidos nas reações de catálise utilizando VyMnTMPyP A2, mostraram que a quantidade de PhIO consumida (relacionada a quantidade de PhI produzida) está na faixa de 50 a 100%. No entanto a quantidade de produto total formado nestas reações se mostrou inferior à quantidade de PhIO consumido. Este fato também foi observado nas reações de oxidação utilizando o VyFeTMPyP 2. Possivelmente, o PhIO consumido durante a catálise, e que não é utilizado para formação dos produtos (álcool + cetona), pode estar sendo utilizado na formação de outros produtos de oxidação que não foram monitorados, como por exemplo, a oxidação de solvente, MP ou do próprio PhIO a PhIO_2 , como citado anteriormente ^[83].

Os diferentes resultados obtidos para os diferentes solventes também podem estar relacionados à forma com que os solventes ajudam os reagentes PhIO e cicloexano a chegarem ao centro metálico da porfirina para formar a espécie catalítica ativa, ou seja, solventes polares tendem a se aproximar mais facilmente das porfirinas catiônicas e solventes apolares devem se aproximar mais facilmente do centro metálico de porfirinas neutras (TPP e TFPP) bem como à remoção dos produtos de reação que podem estar retidos no interior dos poros.

Foram reportados na literatura para sistemas homogêneos utilizando a $[\text{Fe}(\text{TMPyP})]^{5+}$ em reações de oxidação do cicloexano por PhIO (1:10), a conversão do cicloexano a 20% de álcool sem a formação de cetona. Em sistemas heterogêneos foram observados rendimentos de 37% de álcool quando esta MP foi imobilizada em sílica gel modificada com grupos propilimidazol e 53% quando imobilizada em sílica gel^[90]. O sistema PVG/MP contendo a $[\text{Fe}(\text{TMPyP})]^{5+}$ imobilizada não apresentou resultados tão promissores quando descritos na literatura quando comparados a outros sistemas heterogêneos. No entanto, apresentou um pequeno aumento nos rendimentos dos produtos de oxidação se comparado aos sistemas homogêneos, visto que, mesmo para reações onde foram utilizados o excesso de PhIO (1:40) os resultados se mostraram superiores aos obtidos com catálise homogênea (1:10), indicando que com o processo de imobilização em PVG a MP passou a apresentar maior resistência à degradação frente ao oxidante.

No que se refere a utilização de $[\text{Mn}(\text{TMPyP})]^{5+}$ em sistemas homogêneos, Mansuy et al.^[91] reportaram a conversão do cicloexano a 4% de cicloexanol e 2% de cicloexanona catalisados por PhIO (1:20). Quando imobilizada em sílica gel estes resultados foram melhorados, obtendo-se até 26% de álcool e 4% de cetona (reações de 2 horas) e ainda, imobilizada em argila Montimorilonita foi possível observar a formação de 35% do álcool e 4% da cetona^[92] (uma seletividade álcool/cetona de aproximadamente 8). Assim como o VyFeTMPyP 2, o VyMnTMPyP 2 apresentou resultados inferiores aos descritos para outros sistemas homogêneos. Cabe lembrar que as reações aqui descritas foram realizadas no período de 1 hora. Geralmente, em catálise homogênea, se observa melhores resultados quando maior tempo de reação é utilizado. Tal fato pode estar relacionado a maior dificuldade de acesso dos compostos de reação à MP imobilizada. Tal dificuldade pode ser compensada pelo maior tempo de reação. Nota-se no entanto que a seletividade para o sistema PVG/MP se apresentou de forma semelhante aos sistemas heterogêneos descritos na literatura^[91-92]. Além

disso, para a maioria das reações descritas o número de TO (“turnover” = ciclos catalíticos) mostrou-se bastante razoável, mostrando o potencial catalítico destes sistemas.

Catálise com $[Fe(TFPP)]^+$ e $[Mn(TFPP)]^+$ imobilizadas em PVG

Foram efetuadas reações de oxidação de cicloexano utilizando os catalisadores VyFeTFPP 2 e VyMnTFPP A2 e os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas IX e X.

Tabela IX – Reações de oxidação de cicloexano por PhIO utilizando VyFeTFPP 2 como catalisador [2×10^{-5} mol/g]

Solvente	n_{por}/n_{PhIO}	Álcool %	Cetona %	Relação Col/Cona	PhI %	TO
DCM	1:10	25	3	8	65	4,3
DCM	1:50	51	3	17	73	18
ACN	1:10	13	0	13	88	2,5
ACN	1:50	33	2	16	58	16
Mix 1:1(vol)	1:10	35	3	12	68	8
Mix 1:1(vol)	1:50	53	5	10	74	18

Tabela X – Reações de oxidação de cicloexano por PhIO utilizando VyMnTFPP A2 como catalisador [$1,9 \times 10^{-5}$ mol/g]

Solvente	n_{por}/n_{PhIO}	Álcool %	Cetona %	Relação Col/Cona	PhI %	TO
DCM	1:10	16	4	4	48	3,5
DCM	1:50	3	<1	5	6	1,7
ACN	1:10	17	4	4	50	3,4
ACN	1:50	1	<1	2	10	1,2
Mix 1:1(vol)	1:10	19	6	3	53	4,5
Mix 1:1(vol)	1:50	3	1	3	15	2,2

As tabelas IX e X ilustram os resultados catalíticos obtidos com as metaloporfirinas $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$ e $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$ imobilizadas em PVG.

Para ambos os catalisadores, os melhores resultados de conversão do substrato ao álcool foram obtidos em diclorometano e em mistura de solventes ACN e DCM. Esta tendência fica melhor evidenciada quando a porfirina de ferro é utilizada. Este resultado sugere uma tendência, também observada com a TPP, de porfirinas apolares apresentarem melhor desempenho catalítico em meio apolar e porfirinas polares em meio polar (como observado em acetonitrila para porfirinas polares).

Para a $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$ (mesmo que possivelmente dimerizada), a maior proporção MP/PhIO (1:50) favoreceu a catálise, ao contrário dos demais PVG/MP estudados neste trabalho. Este fato pode ser justificado pela presença dos átomos de flúor ligados aos substituintes nas posições *meso* do anel porfirínico, que conferem uma maior resistência à degradação frente ao oxidante PhIO, como tem sido observado na literatura ^[1]. Espera-se assim, que um número maior de ciclos catalíticos seja realizado pelas MP imobilizadas, fato este confirmado pelos maiores valores de “turnover” (TO) obtidos com o catalisador VyFeTFPP 2 quando comparado aos demais catalisadores utilizados neste trabalho. Além disso, para esta ferroporfirina não foi observada a remoção de MP do suporte em nenhum dos solventes utilizados indicando que além da alta resistência às condições oxidantes da catálise, a reutilização do catalisador em novas reações também é possível.

Seria esperado que o mesmo comportamento observado no que se refere à resistência frente ao excesso de oxidante, para o análogo VyFeTFPP 2 fosse observado para a VyMnTFPP A2, (Tabela X). No entanto, nas reações de oxidação do cicloexano por PhIO catalisadas por VyMnTFPP A2 foram obtidos resultados inferiores de conversão ao álcool para proporções MP/PhIO na faixa de 1:50 se comparado a proporção 1:10. Além disso, podem ser observados melhores rendimentos utilizando a

metaloporfirina de ferro se comparado a metaloporfirina de manganês. Estes resultados, aparentemente contraditórios, podem ser melhor entendidos quando se observa que o catalisador VyMnTFPP A2, apresentou um alto grau de lixiviação de manganês porfirina imobilizada. De fato, ao final de cada reação catalítica foi observado a coloração do meio reacional indicando que a metaloporfirina havia sido removida do suporte durante a reação de catálise. Desta forma, os resultados apresentados na Tabela X devem ser tratados como uma mistura de catálise homogênea e heterogênea. Desta maneira, não se pode comparar de maneira conclusiva os resultados catalíticos obtidos com o catalisador contendo ferro porfirina e o catalisador contendo manganês porfirina.

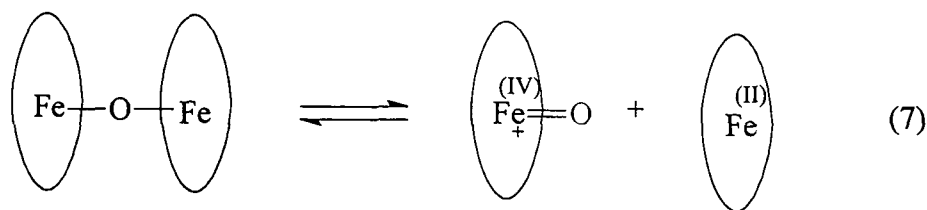
É observado na literatura, que catálise homogênea utilizando a $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$, promove a conversão de 90 a 100% de cicloexano ao cicloexanol^[87]. De maneira similar, catálise homogênea utilizando a $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$ promovem conversões do cicloexano a 83% de álcool e 13% de cetona^[46]. Estas metaloporfirinas são eficientes catalisadores para reações de oxidação do cicloexano porque seus grupos pentafluorfenil substituintes protegem-na contra a oxidação auto-destrutiva.

Quando covalentemente ligada a argila Montimorilonita e utilizada como catalisador em reações de oxidação do cicloexano a $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$ levou à conversão do cicloexano a 64% de produtos cicloexanol e cicloexanona^[90].

Os dados de catálise homogênea comparados aos de catálise heterogênea, tanto os reportados na literatura^[87-90] quanto os obtidos com VyFeTFPP 2 (Tabela IX) mostram uma queda na eficiência catalítica da $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$ quando esta está imobilizada. Esta redução da eficiência catalítica no caso do suporte PVG pode estar relacionada ao fato de que a MP pode estar coordenada aos grupos OH dos silanóis que produzem um efeito de doação π . Tem sido observado que tal coordenação pode induzir a

uma diminuição da eficiência catalítica^[86]. Outro fator que pode contribuir para a diminuição da atividade seria a possibilidade de que a $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$ estivesse dimerizada no interior dos poros do PVG, fato este que parece ser verdadeiro, pois não foram observados sinais de RPE referente a presença de Fe (III) spin alto no catalisador VyFeTFPP 2, indicando que a espécie está dimerizada (seção 4.9).

Porém, ainda no que diz respeito à atividade catalítica do dímero, alguns autores como Ellis e Lyons^[88] têm proposto que o dímero μ -oxo pode desproporcionar e gerar uma espécie capaz de realizar a oxidação de substratos orgânicos. O mecanismo pelo qual as reações de oxidação ocorrem na presença do dímero da $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$ é dependente de uma espécie μ -oxo diferro (III) representada por $[(\text{TFPP})\text{Fe}-\text{O}-\text{Fe}(\text{TFPP})]$. A formação do dímero é possível devido ao baixo volume apresentado pelos substituintes pentafluorfenil. Por não serem volumosos o suficiente, estes substituintes não impedem a aproximação de planos porfirínicos que podem levar a dimerização. De acordo com os seus estudos, Ellis e Lyons afirmaram que o dímero pode desproporcionar em ferro(II)porfirina e ferro(IV)(O)porfirina, de acordo com a equação abaixo representada (7).



Caso o mecanismo de Ellis esteja ocorrendo, é esperado que a formação do dímero contribua para uma redução da atividade catalítica, fazendo com que os resultados sejam menores do que aqueles obtidos em catálise homogênea.

Portanto, podemos considerar os resultados de conversão de cicloexano a cicloexanol obtidos aqui bastante promissores, visto que a $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$ é facilmente imobilizada em PVG e nenhuma desancoragem foi

observada o que facilita a reutilização do catalisador. No caso de catalisadores imobilizados em sílica gel ou sílica gel modificada, em geral são descritos na literatura árdios processos de obtenção do catalisador e nem sempre os resultados de conversão do cicloexano ao álcool são satisfatórios.

Catálise com $Fe(TMAPP)^{5+}$ e $Mn(TMAPP)^{5+}$ imobilizadas em PVG

As condições nas quais as reações de oxidação de cicloexano utilizando os catalisadores VyFeTMPyP 2 e VyMnTMPyP A2 foram realizadas e os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas XI e XII.

Tabela XI – Reações de oxidação de cicloexano por PhIO utilizando VyFeTMAPP 2 como catalisador [$1,2 \times 10^{-5}$ mol/g]

Solvente	n_{por}/n_{PhIO}	Álcool %	Cetona %	Relação Col/Cona	PhI %	TO
DCM	1:10	5	0	5	100	0,7
DCM	1:50	2	1	2	24	1,5
ACN	1:10	8	0	8	97	1,2
ACN	1:50	3	1	3	40	2,0
Mix 1:1(vol)	1:10	8	3	3	96	1,0
Mix 1:1(vol)	1:50	5	4	1	80	2

De maneira geral pode ser observado nos resultados reportados nas Tabelas XI e XII que as porfirinas de manganês ou de ferro apresentam boa seletividade ao álcool como observado para as demais metaloporfirinas aqui investigadas, mimetizando um comportamento semelhante ao sistema biológico citocromo P-450. Cabe ressaltar que nem sempre este fato é observado para metaloporfirinas imobilizadas, visto que muitas vezes o álcool produzido na reação de oxidação fica retido na cavidade ou superfície do suporte, podendo ser novamente oxidado formando a cetona .

De fato tal comportamento foi observado quando metaloporfirinas foram imobilizadas em zeólita do tipo NaY ^[32].

Tabela XII – Reações de oxidação de cicloexano por PhIO utilizando VyMnTMAPP 2 [$2,3 \times 10^{-5}$ mol/g].

Solvente	$n_{\text{por}}/n_{\text{PhIO}}$	Álcool %	Cetona %	Relação Col/Cona	PhI %	TO
DCM	1:10	70	3	20	100	11
DCM	1:50	24	2	12	90	6
ACN	1:10	90	7	12	100	14
ACN	1:50	37	9	4	95	7
Mix 1:1(vol)	1:10	89	5	17	100	9
Mix 1:1(vol)	1:50	53	6	8	93	8

Dentre todos os resultados de catalise de oxidação de cicloexano apresentados neste trabalho, os melhores resultados foram observados para a $[\text{Mn}(\text{TMAPP})]^{5+}$ imobilizada no PVG (VyMnTMAPP 2). No entanto, era de se esperar que comportamento semelhante fosse observado para a mesma porfirina de ferro. No entanto isto não foi observado (Tabela XI). Este fato pode ser entendido através da observação de que nas reações de oxidação com a VyFeTMAPP 2 foi possível observar o lixiviamento da ferroporfirina do suporte PVG para quaisquer solvente utilizados, sendo em menor intensidade com o solvente ACN. Este fator pode ser um forte indicativo de que, para este catalisador, os resultados de catálise obtidos referem-se a uma mistura de catálise homogênea e também heterogênea.

Também foi observado uma grande formação de PhIO para a maioria das reações realizadas com os demais catalisadores PVG/MP neste trabalho. Este consumo de PhIO aparentemente não está sendo direcionado unicamente na oxidação do substrato, o que pode ser observado pelos baixos valores na formação de álcool e cetona. Possivelmente este PhIO consumido possa estar sendo utilizado na degradação da própria MP imobilizada ou

ainda, na oxidação do solvente ou do próprio iodosobenzeno levando ao iodoxibenzeno (PhIO₂).

Para a VyFeTMAPP 2 também foi observado os melhores rendimentos de reação para os testes realizados em mistura de solventes ACN: DCM e com o solvente ACN puro. Provavelmente a presença do solvente ACN permita, além de uma melhor solubilização do PhIO, que o solvente polar possa se aproximar mais facilmente da MP imobilizada ([Fe(TMAPP)]⁵⁺), visto que se trata de uma porfirina polar.

Os dados obtidos no estudo da atividade catalítica do VyMnTMAPP 2 apresentaram excelentes resultados na oxidação seletiva do cicloexano para a formação do álcool cicloexanol. Porém, quando comparamos os análogos VyFeTMAPP 2 (onde foi observado lixiviamento) e VyMnTMAPP 2 (não ocorreu lixiviamento), observamos que, o segundo catalisador apresentou rendimentos muito superiores ao primeiro. Uma proposta para explicar tal fato seria no que se refere aos diferentes íons metálicos no centro do anel porfirínico, onde por algum motivo ainda desconhecido o manganês poderia estar conferindo maior resistência à lixiviação das MP.

Metaloporfirinas polares são pobremente exploradas na literatura em catálise homogênea visto serem solúveis em solventes polares que em geral são altamente coordenantes, o que em algumas situações impede a formação da espécie catalítica ativa^[99] e por apresentarem baixa solubilidade em solventes apolares usualmente empregados nestas reações. A atividade catalítica dos metaloderivados da porfirina polar [H₂(TMAPP)]⁴⁺ não foi reportada na literatura tanto em catálise homogênea quanto em catálise heterogênea. De fato poucos trabalhos relatam a utilização desta metaloporfirina. Carraro e colaboradores estudaram a estabilidade desta porfirina base livre e seus metaloderivados de Fe (III) e Cu (II) bem como de outras porfirinas polares como a [H₂(TMPyP)]⁴⁺ imobilizados em argila

montmorilonita. Apesar da grande estabilidade desta metaloporfirina, nenhum estudo reportando a sua atividade catalítica foi encontrado^[99-100].

No entanto, os dados da Tabela XII nos permite observar um melhor comportamento catalítico desta manganêsporfirina polar se comparado aos metaloderivados da $[H_2(TMPyP)]^{4+}$ (Tabelas XI e XII). Além disso, ambas as porfirinas apresentam tendências semelhantes quanto ao comportamento em solventes bem como ao aumento da relação de MP:PhIO.

Ainda no que se refere ao estudo catalítico da VyMnTMAPP 2, foi possível verificar que os melhores resultados foram obtidos com a utilização do solvente ACN ou da mistura ACN:DCM, o que era esperado, visto que este mesmo comportamento foi observado para as metaloporfirinas polares no que se refere a ACN e para todos os outros catalisadores no que se refere a mistura de solventes.

Não foi observado em nenhuma reação efetuada com a VyMnTMAPP 2 lixiviamento da porfirina do suporte PVG o que pode indicar uma possível reutilização do catalisador. No entanto, este catalisador também sofreu redução da sua atividade com o aumento de PhIO, indicando uma possível degradação da metaloporfirina em meio fortemente oxidante. Tal fato inviabiliza possíveis estudos de reciclagem do catalisador.

Reutilização de catalisador PVG/MP

Foram realizados testes de reutilização com o catalisador VyFeTMPyP 2 em reações de oxidação do cicloexano por PhIO. Cada uma das reações de reutilização deste catalisador foram realizadas sob as mesmas condições de reação empregadas nos testes catalíticos para os outros sistemas PVG/MP descritas na seção 3.13. Os resultados obtidos no estudo da reutilização do VyFeTMPyP 2 como catalisador de reações de oxidação do cicloexano são apresentados na Tabela XIII.

Tabela XIII – Reações de oxidação de cicloexano por PhIO utilizando VyFeTMPyP 2 como $[1,0 \times 10^{-5} \text{ mol/g}]$

Solvente	$n_{\text{por}}/n_{\text{PhIO}}$	Reutilização	Álcool %	Cetona %	Relação Col/Cona	PhI %	TO
Mix	1:20	1ª reação	43	7	6	61	27
Mix	1:20	2ª utilização	40	7	5	77	25
Mix	1:20	3ª utilização	20	5	4	94	13
Mix	1:20	4ª utilização	15	6	2	93	4
ACN	1:20	1ª reação	23	4	6	52	15
ACN	1:20	2ª utilização	24	4	6	54	14
ACN	1:20	3ª utilização	15	2	7	40	11
DCM	1:20	1ª reação	13	3	4	71	8
DCM	1:20	2ª utilização	10	2	5	89	7
DCM	1:20	3ª utilização	10	3	3	94	6

Os resultados obtidos nos testes para a reutilização de catalisadores do tipo PVG/MP mostraram para o VyFeTMPyP 2 que o catalisador mantém sua eficiência catalítica e seletividade em geral até a terceira reutilização, a partir da qual temos uma diminuição nos rendimentos. Como mencionado anteriormente, os melhores resultados em catálise foram obtidos utilizando a mistura de solventes ACN:DCM, por esta razão foi estudada até a 4ª utilização deste catalisador neste solvente.

A perda da eficiência catalítica é acompanhada da perda da seletividade na relação cicloexanol/cicloexanona e também pela redução do número de turnover, o que indica que um número menor de ciclos catalíticos está sendo realizado a cada nova reação. O consumo de PhIO, medido pela formação de PhI aumentou com o número de reutilizações do catalisador. Este maior consumo de PhIO, se relacionado à menor formação de álcool e cetona, pode ser um indicativo de que o oxidante está sendo consumido na degradação de MP, resultando em uma perda de eficiência catalítica.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

5.1) *Processos de Imobilização*

Foi observado neste trabalho que a imobilização de metaloporfirinas em PVG é um processo fácil e possibilita a obtenção de grande quantidade de sólido com potencial atividade catalítica. O processo de imobilização e o suporte PVG podem ser considerados vantajosos em relação a outros processos de imobilização, onde são requeridas maiores temperaturas e um maior tempo de imobilização quando comparados a outros suportes inorgânicos tais como sílica gel, sílica gel funcionalizada, argila ou zeólita. Os sólidos obtidos de PVG, por serem transparentes à luz, são mais facilmente caracterizados pela técnica de espectroscopia no UV-Vis, uma poderosa ferramenta para caracterização de metaloporfirinas.

5.2) *Caracterização dos Materiais*

Os materiais obtidos da imobilização das metaloporfirinas foram caracterizados por UV-Vis, IV-RD e RPE, sendo que estas técnicas mostraram a presença das metaloporfirinas imobilizadas em PVG, forneceram informações sobre o estado de oxidação do metal após a imobilização e a ocorrência ou não de troca iônica entre as porfirinas e os hidrogênios dos grupos silanóis, possibilitando tecer considerações a respeito das possíveis interações PVG/MP.

5.3) *Interação dos Grupos Pentafluorfenil com o PVG*

Foi possível observar, através do deslocamento das bandas referentes ao estiramento de grupos OH dos silanóis da superfície do PVG nos espectros de IV-RD, que as Metaloporfirinas $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$ (que contêm átomos de flúor ligados ao substituinte fenila na periferia do

anel porfirínico) apresentaram a formação de ligações do tipo hidrogênio entre os átomos de flúor presentes na MP e os grupos OH da superfície dos poros do PVG. Desta maneira, $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$ se mantêm mais firmemente ligadas ao PVG quando comparadas à $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ onde a formação de ligações de hidrogênio é desfavorecida pela ausência de elementos eletronegativos nos substituintes do anel macrocíclico. Este fato é refletido na maior porcentagem de imobilização destas duas porfirinas no suporte inorgânico quando comparado às metaloporfirinas de TPP.

5.4) Processos de Oxidação das Porfirinas de Manganês em PVG

O estudo detalhado, pelas técnicas de UV-Vis e EPR dos sólidos obtidos na imobilização das porfirinas de manganês $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$, $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$, $[\text{Mn}(\text{TMPyP})]^{5+}$ e $[\text{Mn}(\text{TMAPP})]^{5+}$, permitiu concluir que um processo de oxidação de Mn(III)porfirinas à Mn(IV)porfirinas está ocorrendo dentro das cavidades do vidro poroso. Tal observação sugere que certas características do suporte, tais como grande a quantidade de grupos silanóis com grupos ligantes OH, favorece a estabilização de Mn (IV).

5.5) Influência das Cargas do Anel Porphirínico nos Processos de Imobilização

As porfirinas carregadas são fortemente aderidas ao PVG por interações eletrostáticas, o que pôde ser confirmado por IV-RD. Tais interações não permitem a sua remoção durante os processos de lavagem ou durante as reações de catálise. As porfirinas neutras provavelmente estão estabilizadas nos poros do vidro pelo estabelecimento de interações fracas de van der Waals, como dipolo-dipolo e ligações hidrogênio. No entanto, mesmo nesta situação nem sempre foi observado a remoção das porfirinas do suporte nos processos de lavagem ou nas reações de catálise.

5.6) Atividade catalítica dos sólidos obtidos pela imobilização de metaloporfirinas em PVG

Foi observado neste trabalho que metaloporfirinas de ferro e manganês apresentam atividade catalítica frente a oxidação do alceno cicloexano, com grande seletividade para o álcool correspondente. Tal comportamento é semelhante ao observado no sistema biológico citocromo P-450 que catalisa a oxidação de substratos orgânicos com grande eficiência e seletividade.

5.7) Resistência dos Catalisadores Frente ao lixiviamento durante as reações de catálise

Durante os estudos catalíticos foi possível observar que as metaloporfirinas $[\text{Mn}(\text{TPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TFPP})]^+$ são desancoradas dos poros do PVG, sendo que os resultados catalíticos obtidos neste trabalho para estes catalisadores, na verdade podem ser atribuídos, a uma mistura de catálise homogênea e heterogênea.

Não foi observado desancoragem das porfirinas de ferro neutras $[\text{Fe}(\text{TPP})]^+$ e $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$, no entanto a ferroporfirina catiônica $[\text{Fe}(\text{TMAPP})]^{5+}$ sofreu ligeiro processo de desancoragem quando o catalisador VyFeTMAPP 2 foi utilizado. Além disso foi observada a degradação da $[\text{Fe}(\text{TMAPP})]^{5+}$ caracterizada pelo branqueamento do catalisador durante as reações de catálise. A desancoragem de porfirinas carregadas não era esperada (e de fato não foi observado para a $[\text{Fe}(\text{TMPyP})]^{5+}$ e $[\text{Mn}(\text{TMPyP})]^{5+}$) dado a forte interação eletrostática com o vidro. No entanto, devido a observação de que esta porfirina sofre destruição (como é esperado, visto que não possui uma estrutura adequada que possa protegê-la de processos de oxidação destrutiva) o processo de desancoragem pode ser facilitado.

5.8) Influência do Solvente nas Reações de Catálise

Em geral foi observado que a mistura de solventes ACN:DCM favoreceu os melhores rendimentos nas reações de catálise. Porém, também foi possível observar que para as MP neutras (TPP e TFPP) bons rendimentos foram obtidos com a utilização de DCM (solvente apolar). Isto pode ser justificado pelo fato de que o solvente apolar possibilita uma melhor aproximação do substrato ao anel porfirínico neutro (apolar). O inverso foi observado com as MP carregadas. Os melhores rendimentos catalíticos para as MP catiônicas (polares) foram obtidos com a utilização de ACN (solvente polar), ou seja, o solvente polar facilita a aproximação do substrato ao anel porfirínico carregado além de promover maior dissolução do iodosobenzeno.

5.9) Relação Metaloporfirina / Iodosobenzeno

Somente o catalisador VyFeTFPP apresentou melhores condições de reação com um aumento da relação de doador de oxigênio de 1:10 para 1:50, o que pode ser explicado pela maior resistência à degradação desta metaloporfirina frente ao oxidante PhIO, como observado na literatura^[1,2]. Para os demais catalisadores o excesso de doador de oxigênio resultou em menores rendimentos nas reações de catálise, visto que o excesso do oxidante pode promover a destruição do anel porfirínico.

5.10) Catalisadores VyFeTFPP e VyMnTMAPP

Os melhores resultados de oxidação de cicloexeno por iodosobenzeno, catalisada por metaloporfirinas imobilizadas em vidro poroso, foram observados quando os sólidos contendo $[\text{Fe}(\text{TFPP})]^+$ e $[\text{Mn}(\text{TMAPP})]^+$ foram utilizados. O sólido VyMnTMAPP 2 apresentou resultados de conversão de cicloexano ao álcool muito superior ao sólido VyFeTFPP 2, indicando que nas condições de catálise aqui investigadas este sólido é o

melhor catalisador. No entanto o sólido VyFeTFPP 2 apresentou grande resistência ao aumento da concentração de PhIO e inclusive sua performance catalítica foi superior na relação 1:50 de MP:PhIO. Diferentemente, o sólido VyMnTMAPP 2 apresentou queda de rendimento na maior relação de PhIO indicando que algum processo de inativação do catalisador no meio mais oxidante deve estar ocorrendo. Sendo assim o sólido VyFeTFPP 2, que apresentou menor capacidade de conversão do alcano ao álcool, por ser mais resistente pode ser reutilizado levando a maior produção de álcool.

5.11) Utilização do cicloexeno

O substrato cicloexeno não se mostrou adequado para os estudos catalíticos aqui apresentados, provavelmente devido à grande quantidade de oxigênio molecular presente nos poros do PVG, o que causa rendimentos superiores a 100% de conversão do substrato para seus produtos de oxidação, impossibilitando a determinação do real potencial catalítico dos materiais frente a este substrato bem como a seletividade da reação.

6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho, utilizando o sistema PVG/MP como catalisador na reação de oxidação de substratos orgânicos por iodosobenzênio, indicaram que estes compostos apresentam atividade catalítica modelo para o citocromo P-450, quando condições tais como solvente e relação catalisador:oxidante são otimizadas. Tal sistema apresentou resultados comparáveis a outros sistemas homogêneos e heterogêneos que também utilizam MP, apresentando boa eficiência e seletividade sendo muitas vezes até superior. Além disso, a fácil obtenção e caracterização dos sólidos, faz deste sistema um promissor catalisador para

reações de oxidação, bem como abre possibilidades para a utilização em outras áreas da química que utilizam porfirinas .

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] DOLPHIN, D., TRAYLOR, T. G., XIE, L. Y.; *Acc. Chem. Res.*, **30**, 251 (1997).
- [2] DAWSON, J. H. ; *Science*; **240**, 239 (1988).
- [3] GROVES , J. T., McMURRY, T. J.; "*Citocrome P-450, Struture, Mechanism and Biochemistry*", Ed. Plenum.Press (1986).
- [4] MEUNIER, B., *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4**, 578 (1986).
- [5] MANSUY, D. *Pure and Appl. Chem.*, **62**, 741(1990).
- [6] KAIN, W., SCHWEDERSKI, B., "*Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life*", Wiley, New York (1994).
- [7] STONE, A ., FLEISCHER, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **11**, 90 (1968).
- [8] CARRADO, K. A ., THIYAGARAJAN, P., WINANS, R. E., BOTTO, R. E., *Inorg. Chem.*, **30**,794 (1991).
- [9] ADLER, A. D. LONGO, F. R., KAMPAS, F., KIM, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2443-2445 (1970).
- [10] MILGROM, L. R., *The colours of Life*, Oxford, New York, 85-86 (1997).
- [11] BONNETT, R. *Chem. Soc. Rev.* **19** (1995).

- [12] ARIMURA, T., *J. Synthetic Org. Chem. Japan*, **55**, 557 (1997).
- [13] GUNTER, M. J., TURNER, P.; *Coord. Chem. Rev.* **108**, 115 (1991).
- [14] OTHMAN, S., MANSUY, D., BENSOUSSAN, C. BATTIONI, P., *C. R. Acad. Sci. Paris, Série Iic, Chemie*, **3**, 751-755 (2000).
- [15] LIPARD, S. J., BERG, J. M.; *Principles of Bioinorganic Chemistry*, 373, University Science Books, Mill Valley, CA (1994).
- [16] (a) GUENGERICH, F. P, MACDONALD, T. C. *Acc. Chem. Res.* **17**, 9, (1984). (b) HANSON, L. K., CHANG, C. K., DAVIS, M. S., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 663 (1981).
- [17] GROVES, J. T., McCLUSKY, G. A., *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **81**(1), 154-160 (1978).
- [18] MANSUY, D., BARTOLI. J. F., KLEMISS, W., *J. Mol. Catal. Chem A*, **113**, 343-353 (1996).
- [19] ASSIS, M. D., DORO, F. G., LINDSAY-SMITH, J. R., *J. Mol. Catal. Chem A*, **164**, 97-108 (2000).
- [20] GROVES, J. T.; NEMO, T. E.; MEYER, R. S.; *J. Am. Chem. Soc.*; **101**; 1032 (1979).
- [21] GROVES, J. T.; NEMO, T. E.; *J. Am. Chem. Soc.*; **105**; 6243 (1983).
- [22] GROVES, J. T.; NEMO, T. E.; *J. Am. Chem. Soc.*; **105**; 5786 (1983).

- [23] GROVES, J. T., NAUSHALTER, R. C., NAKAMURA, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 2884-2886 (1981).
- [24] CHANG, C. K., EBINA, F., *J. Chem. Soc. Chem Commun.*, 778-779 (1981).
- [25] SILOV, A. E. e STEINMAN, A. A.; *Coord. Chem. Rev.*; **24**,97 (1977).
- [26] MEUNIER, B.; *Chem. Rev.*; **92**, 1411 (1992).
- [27] CARRADO, K. A . , THIYAGARAJAN, P., WINANS, R. E. e BOTTO, R. E., *Inorg. Chem.*, **30**, 794(1991).
- [28] SUSLICK, K.; *The Porphyrin Handbook*, Kadish,K., Guillard,r., Academic Press, New York, (1999).
- [29] BEDIOUI, F., *Coord. Chem. Rev.*; **144**; 39 (1995).
- [30] MANSUY, D.; *Coord. Chem. Rev.*, **125**, 129 (1993).
- [31] BATTIONI,P., MANSUY, D.; *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **130**, 405 (1993).
- [32] NAKAGAKI, S., XAVIER, C. R., KUBOTA, L. T., MANGRICH, A. S.; *Colloids and Surfaces A*, **168**, 261, (2000).
- [33] LEVITZ, P., EHRET, G., SINHA, J. M., DRAKE, J. M., *J. Chem. Phys.*, **95**,6151 (1991).
- [34] GAFNEY, H. D.,*Coord. Chem. Rev.*, **104**, 113 (1990).
- [35] GAFNEY, H. D., *J. Macromol. Sci-Chem.*, **A27**, 1187 (1990).

- [36] Corning Glass Work, *Mater. Eng.*, **90**, 92 (1979).
- [37] LAW, M. J. D., RAMASUBRAMANIAN, N.; *J. Phys. Chem.*, **70**, 2740 (1966).
- [38] WANG, Y. HERRON, N., *J. Phys. Chem.*, **95**, 525 (1991).
- [39] ELMER, T. H., *Ceram. Bull.*, **62**, 513 (1983).
- [40] ZARBIN, A. J. G.; NAKAGAKI, S., ZAMORA P.; *Livro de Resumos da 22^a RA-SBQ*, (1999).
- [41] (a) NAKAGAKI, S., RAMOS, A. R., ZARBIN, A. J. G.; ZAMORA P.; *Livro de Resumos da 23^a RA-SBQ*, (2000). (b) NAKAGAKI, S., RAMOS, A. R., ZARBIN, A. J. G.; ZAMORA P.; *Livro de Resumos da 24^a RA-SBQ*, (2001).
- [42] KADISH, K. M., AUTRET, M., TAGLIATESTA, P.; *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **13**, 2793-2797 (1996).
- [43] GRIFFITHS, H. de; *Fourier Transform. Infrared spectroscopy*, Wiley Inter Science, New York (1986).
- [44] DIEM, M.; *Introduction to modern vibrationl spectroscopy*, Wiley Inter Science, New York (1993).
- [45] NAKAGAKI, S., MANGRICH, A. S., WYPYCH, F.; *Inorg. Chim. Acta.*, **254**, 213-217 (1997).
- [46] IAMAMOTO, Y., ASSIS, M. D., MORAES, M. SACCO, H.C.; *J. Mol. Catal. Chem A*, **116**, 365-374 (1997).

- [47] CIOLA, R., *Introdução à Cromatografia em Fase Gasosa*, Edgard Blucher, Rio de Janeiro, 211-215, (1973).
- [48] COLLINS, C. H. BRAGA, G. I., BONATO, P.; *Introdução a Métodos Cromatográficos*, 6ª ed., Unicamp, Campinas, (1995).
- [49] NAKAGAKI, S. "*Perclorato de {5,10,15,20-tetrakis (4-metilpiridil porfirina de Fe^(III)) } como composto modelo de citocromo P-450 ferroporfirinas de alta valência*". Dissertação de Mestrado, Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo - Araraquara - SP (1988).
- [50] VOGEL, A. I. *Análise Inorgânica Quantitativa*, 4a edição, Guanabara Dois, Rio de Janeiro - RJ, (1981).
- [51] BOUCHER, L. J.; *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 289 (1972).
- [52] LOACH, P. A., CALVIN, M.; *Biochemistry*, **2**, 361 (1963).
- [53] MANSUY, D., BATTIONI, P., BARLOY, L., LALLIER, J. P.; *New J. Chem.*, **16**, 71 (1992).
- [54] RYAN, M., CZARNECKI, K., SILVA, de C.; *Inorg. Chim. Acta.*, **287**, 21 (1998).
- [55] TUMAS, W., HORTON, A. C., LACHEUR, R. M., BIRNBAUM, E. R.; *J. Mol. Catal. Chem A*, **139**, 11 (1999).
- [56] SKELLAND, A. H. P.; *Diffusional Mass Transfer*, John Wiley & Sons, Inter Science, New York, (1976).
- [57] BALKUS Jr., K. J., GABRIELOV, A. G., BELL, S. L., BEDIQUI, F., ROUÉ, L., *Inorg. Chem.*, **33**, 67 (1994).
- [58] CADY, S. S., PINNAVAIA, C.; *Inorg. Chem.* **17**, 1501 (1978)

- [59] ADLER, A. D., MOET-NER, M.; *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5107 (1975).
- [60] KALYANASUNDARAN, K., NEUMAN-SPALLART, M.; *J. Phys. Chem.*, **86**, 5163 (1982).
- [61] (a) PASTERNAK, R. F., GIBBS, E. J., VILLAFRANCA, J. J.; *Biochemistry*, **22**, 2406 (1983). (b) PASTERNAK, R. F., GIBBS, E. J., VILLAFRANCA, J. J.; *Biochemistry*, **22**, 5409 (1983).
- [62] KUYKENDALL, V. G., THOMAS, J. K.; *Langmuir*, **6**, 1350 (1990).
- [63] ALDEN, R. G., ONDRIAS, M. R., SHELNUTT, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 691 (1990).
- [64] BUCHLER, J. W.; *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam (1975).
- [65] SHELNUTT, J. A., DOBRY, M. M., SATTERLEE, J. D.; *J. Phys. Chem*, **88**, 4980 (1984).
- [66] FLEISHER, E. B., SRIVASTA, T. S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 2403 (1969).
- [67] NAKAGAKI, S., IAMAMOTO, Y., NASCIMENTO, O.R., BAFFA, O., ASSIS, M.D., *J. Inorg. Biochem.*, **52**, 191 (1993).
- [68] CLARK, R. J. H., HESTER, R. E.; *Advances in Infrared and Raman Spectroscopy*, Heyden, London (1980).
- [69] GUITON, T. A., PANTARO, C. G.; *Coll. Surf. A: Phys. Chem. Eng. Aspec.*, **74**, 33 (1993).

- [70] HANDKE, M., MOZGAWA, W.; *Vib. Spect.*, **5**, 75 (1993).
- [71] EFIMOV, A. M.; *J. Non-Cryst. Sol.*, **253**, 95 (1999).
- [72] ILER, R.K.; *The Chemistry of Silica*, Wiley-Interscience, New York, 551-622, (1979).
- [73] SHI, W., GAFNEY, H.D.; *J. Phys. Chem.*, **92**, 2329, (1988).
- [74] NOVAK, A., MERCIER, R., LUCAZEAU, G.; **67** (11), 5244 (1997).
- [75] KADISH, K. M., CAEMELBECKE, E. V., KUTNER, W.; *Inorg. Chem.*, **32**, 438 (1993).
- [76] HILL, C. L., SMEGAL, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 3515 (1983).
- [77] CAIUT, J.M.A.; *Síntese, Caracterização e imobilização de compostos macrocíclicos do tipo di-benzo-tetraazaanuleno. Estudo da atividade catalítica*, Dissertação de Mestrado – Universidade Federal do Paraná, UFPR, Curitiba, (2002).
- [78] BRUICE, T. C., ROBERT, W. L., NAKAGAKI, P. C.; *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989).
- [79] SHELDON, R. A.; *J. Mol. Catal. Chem A*, **20**, 1 (1983).
- [80] TRAYLOR, T. G., IAMAMOTO, Y., NAKANO, T.; *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 3529 (1986).

- [81] TRAYLOR, T. G., MIKSZTAL, A. R.; *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 2770, (1987).
- [82] COOKE, P. R., LINDSAY-SMITH, R.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, **1**, 1913 (1994).
- [83] NAPPA, M. J., TOLMAN, C. A.; *Inorg. Chem.*, **24**, 4711 (1985).
- [84] ASSIS, M. D., LINDSAY, J. R.; *J. Chem. Perkin Trans. 2*, 2221 (1998).
- [85] IAMAMOTO, Y., SACCO, H. C., PRADO, C. M. C., MORAES, M., NASCIMENTO, O. R.; *J. Molec. Catal.*, **88**, 167 (1994).
- [86] GUNTER, M. J., TURNER, P.; *Coord. Chem. Rev.* **108**, 115 (1991).
- [87] IAMAMOTO, Y., ASSIS, M. D., MELO, A. J. B., NASCIMENTO, O. R., PRADO, C. M. C.; *J. Mol. Catal. Chem A*, **109**, 189 (1996).
- [88] ELLIS, P. E., LYONS, J. E.; *Coord. Chem Rev.*, **105**, 181 (1990).
- [89] BATTIONI, P., BARTOLI, J. F., MANSUY, D., BYUN, Y. S., TRAYLOR, T. G.; *J. Chem Soc. Chem. Commun.*, 1051 (1992).
- [90] IAMAMOTO, Y., IDEMORI, Y. M., NAKAGAKI, S.; *J. Mol. Catal. Chem A*, **99**, 187 (1995).
- [91] MANSUY, D., BATTIONI, P., LALLIER, J. P., BARLOY, L.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1149 (1989).
- [92] MANSUY, D., BATTIONI, P., BARLOY, L.; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1365 (1990).

- [93] SPREER, L. O., MALIYACKEL, A. C., HOLDBROOK, S.; *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 1949 (1986).
- [94] SPREER, L. O., MALIYACKEL, A. C., LEONE, A.; *Inorg. Chem.*, **27**, 2401 (1988).
- [95] HOFFMAN, B. M., SZYMANSKI, T., BAROLO, F.; *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7253 (1978).
- [96] VOLZ, H., MULLER, W.; *Chem. Ber.*, **130**, 1099 (1997).
- [97] SOLOMONS, T. W. G; *Organic Chemistry*, 6^a edição, John Wiley & Sons, New York (1996).
- [98] SOUZA, A. N., *Oxidação biomimética de alcanos e alcenos por porfirinas de manganês meso-orto-aril substituídas*, *Dissertação de Mestrado* - Departamento de Química - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (2000).
- [99] CARRADO, A. K., WINANS, R. E.; *Chem. Mater.*, **2**, 328-335 (1990).
- [100] CARRADO, A. K., WASSERMAN, S. R.; *Chem. Mater.*, **8**, 219-225, (1996).